

unter  
g lös-  
ch in

Akademie der Wissenschaften in Wien MAR 12 1935  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:  
H. MARK und F. WESSELY

65. Band, 3./4. Heft  
(Mit 40 Textfiguren)

(Ausgegeben im Jänner 1935)



Leipzig 1935  
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.  
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

## In h a l t.

Seite

<i>J. Harand</i> , Die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen. (Mit 18 Textfiguren.) (Eingegangen am 25. 10. 34) . . . . . 153
<i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>F. Köppel</i> , Studien zum Ramaneffekt. XXXVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Isomere Paraffin- derivate V.) (Mit 4 Textfiguren.) (Eingegangen am 7. 11. 34) . . 185
<i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>A. Pongratz</i> , Studien zum Ramaneffekt. XXXIX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substi- tuierte Benzole V.) (Mit 3 Textfiguren.) (Eingegangen am 7. 11. 34) 199
<i>E. Beutel</i> und <i>A. Kutzelnigg</i> , Über die Einwirkung des flüssigen Broms auf die Zellulose. (Eingegangen am 14. 11. 34) . . . . . 205
<i>A. Skrabal</i> und <i>H. Schreiner</i> , Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlor- säure und Bromsäure. (Eingegangen am 16. 11. 34) . . . . . 213
<i>E. Hayek</i> , Potentiometrische Verfolgung der Hydroxydfällung. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 16. 11. 34) . . . . . 233
<i>M. Pestemer</i> und <i>B. Litschauer</i> , Die Ultraviolettabsorption der Senföl- und der Rhodanidgruppe. (Mit 5 Textfiguren.) (Eingegangen am 28. 11. 34) . . . . . 239
<i>M. Pestemer</i> und <i>G. Schmidt</i> , Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssig- keitsgemische. (6. Mitteilung.) Das System Äthylrhodanid-Hexan. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 28. 11. 34) . . . . . 245
<i>P. Bernstein</i> , Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische. (7. Mitteilung.) Das System Anilin- <i>m</i> -Kresol in Äthanol. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 28. 11. 34) . . . . . 248
<i>M. Pestemer</i> und <i>B. Litschauer</i> , Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssig- keitsgemische. (8. Mitteilung.) Das System Azefon-Benzol. (Mit 5 Textfiguren.) (Eingegangen am 28. 11. 34) . . . . . 252
<i>O. Bankowski</i> , Über die gegenseitige Austauschbarkeit der Wasserstoff- atome des Koordinationsraumes eines Komplexsalzes und des Wassers. (Eingegangen am 12. 12. 34) . . . . . 262

### Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

<i>A. Skrabal</i> , Die Reaktionszyklen. (Eingegangen am 12. 12. 34.) <i>H. Boersch</i> , Bestimmung der Struktur einiger einfacher Moleküle mit Elek- troneninterferenz. (Mit 10 Textfiguren.) (Eingegangen am 31. 12. 34.) <i>E. Schadendorff</i> und <i>A. Verdino</i> , Kondensationen von Chlorameisensäure- cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen. (Eingegangen am 16. 1. 35.) <i>L. Schmid</i> und <i>H. Körperth</i> , Über Bernstein. (III. Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 1. 35.) <i>R. Weiss</i> und <i>J. Koltés</i> , Derivate des 1,4-Di- $\alpha$ -naphthylnaphthalins. (Eing- gegangen am 23. 1. 35.) 
---

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet  
 die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften.  
 Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademie-  
 kanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlag-  
 seite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

# Die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen

Von

JOSEF HARAND

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der  
Technischen Hochschule in Graz

(Mit 18 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Oktober 1934)

## I. Einleitung.

### a) Literaturübersicht.

Im Jahre 1822 beschrieb CAGNIARD DE LA TOUR<sup>1</sup> zum ersten Male die Erscheinungen, die beim Erhitzen einer Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre beobachtet werden und durch das Verschwinden des Meniskus charakterisiert sind. TH. ANDREWS<sup>2</sup> und VAN DER WAALS<sup>3</sup> gründeten hierauf die klassische Theorie des kritischen Zustandes, wonach bei steigender Temperatur die Dichte von Flüssigkeit und Dampf sich mehr und mehr einander nähern, bis schließlich bei einer bestimmten Temperatur — der kritischen — die Dichte beider Phasen gleich groß wird. Hierach ist die kritische Temperatur eine Grenztemperatur, oberhalb deren ein Stoff nur im gasförmigen Zustand bestehen kann.

Es wurden im Laufe der Zeit verschiedene Versuche bekannt, deren Ergebnisse mit der einfachen Auffassung von ANDREWS-VAN DER WAALS anscheinend im Widerspruch standen.

Mit Rücksicht auf die recht vollständige Literaturübersicht und die eingehende Besprechung dieser Versuche in den Abhandlungen von I. TRAUBE<sup>4</sup> und P. HEIN<sup>5</sup>, soweit es sich um die Arbeiten bis zum Jahre 1914 handelt, erübrigt es sich, darauf näher einzugehen.

<sup>1</sup> CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 21, 1822, S. 127 u. 178  
22, 1823, S. 140.

<sup>2</sup> TH. ANDREWS, Ann. Physik, Erg.-Bd. V, 1871, S. 64.

<sup>3</sup> VAN DER WAALS, Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, 2. Aufl., Leipzig 1899.

<sup>4</sup> I. TRAUBE, Ann. Physik (4) 8, 1902, S. 267.

<sup>5</sup> P. HEIN, Z. physikal. Chem. 86, 1914, S. 385.

TRAUBE nimmt an, daß in jeder Flüssigkeit gasogene und liquidogene Teilchen (Gasonen und Fluidonen) enthalten sind. Beim absoluten Nullpunkt verschwinden die Gasonen, während bei mittleren Temperaturen zwischen beiden Arten ein Gleichgewichtszustand besteht. Die bei mittlerer Temperatur beschränkte Löslichkeit der beiden Molekülarten ineinander wird bei der kritischen Temperatur zu einer unbeschränkten. Die vollständige Umwandlung der liquidogenen Teilchen findet also erst bei höherer Temperatur, dem absoluten Vergasungspunkte, statt.

Zur Stützung der Theorie von TRAUBE wiederholte P. HEIN die TEICHNERSCHEN Versuche, nach denen die Dampfdichten von Gas und Flüssigkeit beim kritischen Punkt nicht identisch werden. Diese wurden mit reinster Kohlensäure und schwefliger Säure ausgeführt, wobei sich zeigte, daß auch bei reinsten Stoffen, oberhalb der Temperatur des verschwindenden Meniskus, Dichteverchiedenheiten vorhanden sind.

In jüngster Zeit führten I. S. TAPP, E. W. R. STEACIE und C. MAASS<sup>6</sup> die TEICHNERSCHEN Versuche weiter, da SUTHERLAND und MAASS<sup>7</sup> eine Diskontinuität im Geschwindigkeitskoeffizienten einer chemischen Reaktion bei der kritischen Temperatur beobachteten, die der klassischen Theorie der kritischen Zustände widerspricht. Die erstgenannten Forscher wie auch TEICHNER fanden Dichteunterschiede nach dem Verschwinden des Meniskus, die sich bei gleicher Temperatur und starkem Rühren im ganzen Rohr selbst in 4 bis 5 Stunden nicht ausglichen. Bei geringen Temperaturunterschieden im Rohr trat der Dichteausgleich schon nach  $\frac{3}{4}$  Stunden ein. Starkes Rühren beeinflußte die schließliche Dichte nicht, die Einstellungsgeschwindigkeit wenig; je höher man über die kritische Temperatur erhitzte, desto schneller stellte sich die Gleichgewichtsdichte ein.

E. SCHRÖER<sup>8</sup> untersuchte auf optischem Wege den kritischen Zustand von Wasser und wässerigen Lösungen der Alkalosalze und fand, daß die Gasphase nur sehr wenig gelösten Stoff aufnahm, wenn der Inhalt nicht durchmischt wurde. Erst nach dem Rühren wurde eine annähernde Sättigung der Gasphase mit Salz erreicht.

<sup>6</sup> I. S. TAPP, Canad. J. Res. 9, 1933, S. 217, zit. nach Z. Bl. 1933, II, S. 3246.

<sup>7</sup> SUTHERLAND und MAASS, Canad. J. Res. 5, 1931, S. 48, zit. nach Z. Bl. 1931, II, S. 3076.

<sup>8</sup> E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 79; 140, 1929, S. 241 u. 379.

Bei den Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumjodid und Rubidiumchlorid konnte kein linearer Zusammenhang zwischen Molkonzentration und der Erhöhung der kritischen Temperatur gefunden werden.

Weiterhin wurde mit einer eigens hierfür konstruierten Apparatur die Grenzkurve reinsten Äthyläthers aufgenommen und beobachtet, daß innerhalb der Dichtegrenzen  $D = 0 \cdot 23$  bis  $D = 0 \cdot 29$  der Übergang des zweiphasigen Zustandes in den einphasigen unabhängig von der mittleren Dichte erfolgt.

Es wären noch hervorzuheben die vornehmlich theoretischen Arbeiten von I. I. VAN LAAR, W. HERZ und seinen Mitarbeitern, M. PRUD'HOMME und F. SCHUSTER. Wie bekannt, sind viele physikalische Eigenschaften der Flüssigkeiten, z. B. Kompressibilität, Ausdehnbarkeit, Oberflächenspannung u. a. mit dem kritischen Punkt in einen Zusammenhang gebracht worden.

I. I. VAN LAAR<sup>9</sup> beschäftigte sich in seinen Arbeiten mit den Größen  $a$  und  $b$  der Zustandsgleichung für Elemente im Zusammenhange mit dem periodischen System, mit der Bestimmung von Molekular- und Atomgewichten mittels der Dichte im normalen Gaszustande und den kritischen Konstanten und anderem.

W. HERZ<sup>10</sup> wies auf gewisse Gesetzmäßigkeiten der kritischen Daten in homologen Reihen hin und fand, daß bei nicht assoziierten organischen Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt sind, der Quotient aus kritischer Temperatur und kritischem Druck, dividiert durch die Zahl der Wertigkeiten, einen konstanten Wert ergibt. Hieraus entwickelt er Beziehungen zur Molekularrefraktion, den Ausdehnungskoeffizienten, der Oberflächenspannung und den VAN DER WAALSSCHEN Konstanten  $a$  und  $b$ .

Bereits EÖTVÖS<sup>11</sup> fand, daß die molekulare Oberflächenspannung eine lineare Funktion der Temperatur sei, welche er durch

<sup>9</sup> I. I. VAN LAAR, [Z. anorg. Chem. 104, 1919, S. 57, 66, 81, 98, 105 u. 134; 142, 1925, S. 189; 146, 1925, S. 263; 148, 1926, S. 149, 235 u. 324; J. chim. phys. 14, 1925, S. 3; 17, 1919, S. 266; Koninkl. Acad. Wetensch. Amst. Proceeding 34, 1931, S. 277 u. 977.

<sup>10</sup> W. HERZ, Z. anorg. Chem. 109, 1920, S. 293; 111, 1920, S. 52; 112, 1920, S. 278; 114, 1920, S. 183; 115, 1921, S. 100 u. 237; 118, 1921, S. 202; 203, 1931, S. 271; Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 269; 104, 1923, S. 433; Z. Elektrochem. 25, 1919, S. 323; 27, 1921, S. 25 u. 26.

<sup>11</sup> EÖTVÖS, Ann. Physik 27, 1888, S. 452.

eine Gleichung ausdrückte. Ebenso zeigte GRÄTZ<sup>12</sup>, daß die innere Reibung eine Funktion der Temperatur sei, welche bei der kritischen Temperatur verschwindet.

Die Arbeiten von PRUD'HOMME<sup>13</sup> und SCHUSTER<sup>14</sup> befassen sich vornehmlich mit der Ableitung von Beziehungen der kritischen Daten zu Oberflächenspannung, Binnendruck und Dampfdruck als auch Siedetemperatur, Schmelztemperatur und kritischer Temperatur in absoluter Zählung.

### b) Problemstellung.

Die in den letzten Jahren erschienenen theoretischen Abhandlungen über den kritischen Zustand ließen es angezeigt erscheinen, eine Methode anzugeben, mittels welcher man die kritische Temperatur mit geringsten Substanzmengen rasch und gefahrlos bestimmen könnte. Dadurch ließe sich einerseits das Versuchsmaterial für theoretische Betrachtungen leicht erweitern, und anderseits könnte der Chemiker durch die leichte und gefahrlose Bestimmung der kritischen Temperatur eine weitere physikalische Konstante gewinnen, die beispielsweise gegenüber dem Siedepunkt den Vorteil der Unabhängigkeit vom äußeren Druck hätte. Vielleicht würde sich dann eine solche Methode in ähnlicher Weise für den Laboratoriumsgebrauch einführen wie z. B. die mit Recht so geschätzte Schmelzpunktsbestimmung. Aus diesem Grunde wurde auch geringerer Wert auf sehr genaue Temperaturmessung gelegt, da diese nur auf Kosten der Einfachheit der Methodik zu erreichen ist.

Ebenso wie W. N. HARTLEY<sup>15</sup> schon 1876 Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz und Topasen als Kohlensäure bzw. Wasser mit Hilfe der kritischen Temperatur erkannte, wäre es bei einfacher Methodik möglich, die kritische Temperatur zur Identifizierung von Stoffen, die arm an kennzeichnenden Merkmalen sind, heranzuziehen. Hierbei käme noch der Umstand zugute, daß die Substanz nicht verlorenginge und man mit ihr noch andere Reaktionen durchführen könnte.

<sup>12</sup> GRÄTZ, Ann. Physik 24, 1886, S. 25.

<sup>13</sup> PRUD'HOMME, J. chim. phys. 17, 1919, S. 323 u. 377; 18, 1920, S. 94 u. 307, Bl. (4); 37, 1925, S. 1330; 30, 1927, S. 145 u. 710.

<sup>14</sup> SCHUSTER, Z. ang. Chem. 146, 1925, S. 299; Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2183; Z. Elektrochem. 32, 1926, S. 46, 188 u. 191.

<sup>15</sup> W. N. HARTLEY, Journ. Chem. Soc. London, 1876, 1 (137), 2 (237) zit. nach ABDERHALDEN, Biolog. Arb.-Meth. I, 3, Urban & Schwarzenberg, 1921, S. 90.

Weiters sollte der Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur studiert werden, worauf PICTET und KNIETSCH<sup>16</sup> bereits hingewiesen haben.

## II. Entwicklung, Beschreibung und Eichung des Apparates.

### a) Entwicklung der Metallapparate für Schmelzpunktsbestimmungen und für das Arbeiten in Kapillaren.

In der Literatur finden sich bereits mehrere Beschreibungen von Schmelzpunktsapparaten, nach welchen mit Bohrungen versehene Kupfer- oder Aluminiumblöcke zur Verwendung gelangten.

Die älteren Anordnungen von MAQUENNE<sup>17</sup>, DERLIN<sup>18</sup> und THIELE<sup>19</sup> finden sich in der Arbeit von RASSOW<sup>20</sup> beschrieben. Dieser benützte einen Kupferblock, dem er mit Rücksicht auf die Anbringung der Heizung und eine gleichmäßige Temperaturverteilung eine zylindrische Form gab. Die Abmessungen des Blocks und der Bohrungen waren willkürlich gewählt. Durch eine elektrische Widerstandsheizung konnte der Block in 20 Minuten auf „1080°“ erhitzt werden. Mit diesem Apparat hat RASSOW Bestimmungen von Schmelzpunkten und kritischen Temperaturen ausgeführt.

L. HACKSPILL und MATHIEU<sup>21</sup> beschrieben eine Anordnung zur schnellen Bestimmung der kritischen Temperatur. Sie verwendeten einen Aluminiumblock von 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge, der mit den entsprechenden Bohrungen versehen war und elektrisch geheizt wurde.

Ohne vom THIELESCHEN Block Kenntnis zu haben, wurde von E. BERL und A. KULLMANN<sup>22</sup> ein Schmelzpunktsblock aus Reinkupfer konstruiert, wobei festgestellt wurde, daß schon verhältnismäßig geringe Abänderungen in den Dimensionen zu Unterschieden in den Ergebnissen führten.

Als Vorbild für den Apparat zur Bestimmung kritischer Temperaturen diente E. SCHRÖER<sup>23</sup> der RASSOWSCHE Block. Um die

<sup>16</sup> PICTET, Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 731; KNIETSCH, Liebigs Ann 259, 1890, S. 116.

<sup>17</sup> MAQUENNE, Bull. soc. chim. 48, 1887, S. 771; 31, 1904, S. 471.

<sup>18</sup> DERLIN, Apothekerzeitung 25, 1910, S. 433.

<sup>19</sup> H. THIELE, Z. ang. Chem. 15, 1902, S. 780.

<sup>20</sup> H. RASSOW, Z. anorg. Chem. 114, 1920, S. 117.

<sup>21</sup> L. HACKSPILL und MATHIEU, Bull. soc. chim. (4) 25, 1919, S. 482: zit. nach Z. Bl. II, 1920, S. 59.

<sup>22</sup> E. BERL und A. KULLMANN, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 811.

<sup>23</sup> E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 79.

Temperatur besser konstant halten zu können, wurde der Kupferkern größer gewählt und dieser in zwei Diatomitsteine eingeschlossen, damit möglichst wenig metallische Leitungen nach außen führen. Außerdem war der Apparat um  $180^\circ$  kippbar, um eine Durchmischung des Röhrcheninhaltes bewirken zu können.

Schließlich ist noch von W. FRIEDEL<sup>24</sup> ein Schmelzpunktbestimmungsapparat angegeben worden, der sich von den beschriebenen vornehmlich durch die Beobachtungseinrichtung unterscheidet. Das Bild der Substanz im Schmelzpunkttröhrchen wird, durch ein Projektionsobjektiv auf einer Mattscheibe doppelt vergrößert, entworfen und kann durch eine vor der Mattscheibe angebrachte Lupe weiter vergrößert und beobachtet werden.

### b) Beschreibung des verwendeten Heizblocks.

Für die orientierenden Versuche wurde zuerst der FRIEDELSCHE Block verwendet. Da in diesem eine Durchmischung nicht möglich war und die kritischen Erscheinungen bei einem Kapillarendurchmesser von weniger als  $0.5\text{ mm}$  nur schlecht beobachtet werden konnten, wurde ein Apparat gebaut, der diesen Anforderungen entsprach. Hierbei diente der RASSOWSCHE Block als Vorbild.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausführungsformen hatte unser Apparat eine kugelförmige Gestalt, wodurch eine gleichmäßige Temperaturverteilung erzielt werden sollte. Die Aluminiumkugel mit einem Durchmesser von  $56\text{ mm}$  besitzt eine lotrechte Bohrung (*A* in Fig. 1) von  $1\text{ mm}$  Durchmesser zur Aufnahme der Versuchskapillare und seitlich im Abstande von  $3\text{ mm}$  hiervon eine Bohrung von  $7\text{ mm}$  (*B*) für das Thermometer. Die Länge dieser beiden Bohrungen beträgt  $32\text{ mm}$ . Zur Beobachtung der Versuchsröhrchen wurde die Kugel in ihrer ganzen Länge waagrecht durchbohrt. Dieser Schaukanal (*C*) hatte eine Höhe von  $5\text{ mm}$  und eine Breite von  $1\text{ mm}$ .

Wegen der leichten Regulierbarkeit, wegen ihrer größeren Sauberkeit und um die Temperatur längere Zeit konstant halten zu können, wurde eine elektrische Widerstandsheizung gewählt, für die uns Gleichstrom von  $150$  Volt zur Verfügung stand. Die Heizkörper wurden in zwei halbkugelförmigen Teilen aus einer Mischung von  $2$  Teilen Ton und  $1$  Teil Schamotte, in welche die Heizspiralen aus Cekasdraht von  $0.5\text{ mm}$  Durchmesser eingebettet waren, hergestellt. Die Temperatur konnte durch Parallel- oder

<sup>24</sup> W. FRIEDEL, Biochem. Ztschr. 209, 1929, S. 65.

Hintereinanderschalten der beiden Heizkörper, sowie durch einen Regulierwiderstand variiert werden. Der Heizkörper (*D*) schloß die Aluminiumkugel unter Aussparung der Bohrlöcher völlig ein. Um die Wärmeverluste nach außen möglichst gering zu halten, wurde die Außenseite des Heizkörpers mit einer 6 mm dicken Schichte Asbestpapier (*E*) belegt und die ganze Vorrichtung mit einer polierten Blechhülle (*F*) umgeben. Auf letzterer war eine kleine Kapillarenzange<sup>25</sup> zum Halten der Versuchsröhrchen montiert. Weiters war die Kugel um die Achse des Schaukanals um 180° drehbar, wodurch in ganz engen Kapillaren der Einfluß der Durchmischung auf die kritischen Erscheinungen studiert werden konnte. Durch die Anbringung von Fenstern im Beobachtungs-kanal war keine merkliche Änderung der Temperaturangaben festzustellen.

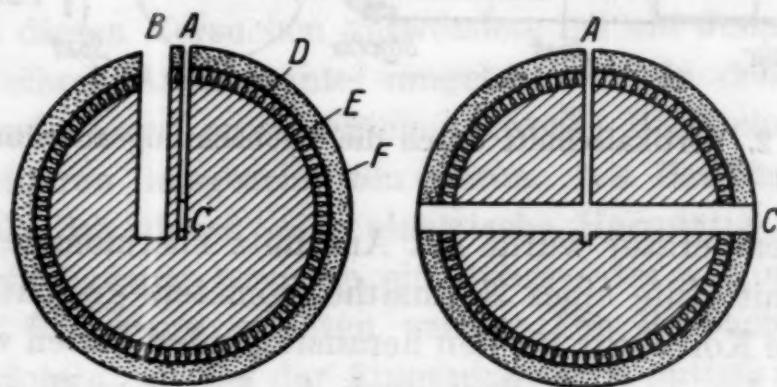


Fig. 1.

*A* Ausnehmung für die Versuchskapillare; *B* Bohrloch für das Thermometer; *C* Schaukanal; *D* Heizkörper; *E* Asbestpapierbelag; *F* Polierte Blechhülle.

Bereits GALITZINE<sup>26</sup> hat auf die Unterschiede der Brechungsindizes in den verschiedenen Schichten eines mit Äthyläther gefüllten Rohres, das über die kritische Temperatur erhitzt wurde, hingewiesen. Es war naheliegend, ein Schlierenmikroskop zur Beobachtung der kritischen Erscheinungen heranzuziehen, da sich hiermit etwaige Dichteunterschiede bei der kritischen Temperatur erkennen lassen dürften und durch die besondere Konturenempfindlichkeit dieser Anordnung die Vorgänge beim Verschwinden und Wiederauftreten des Meniskus leichter zu beobachten wären. Es stand mir das von F. EMICH<sup>27</sup> abgeänderte Schlieren-

<sup>25</sup> F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 86.

<sup>26</sup> GALITZINE, Ann. Physik 50, 1893, S. 821.

<sup>27</sup> EMICH, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 275, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 745.

mikroskop zur Verfügung, bei welchem nur der Beleuchtungs- und Tubusspalt, entsprechend der horizontalen Lage des Meniskus, waagrecht gestellt wurden. Die Wirkung der Blenden stellt sich wesentlich auch dann ein, wenn die Abstände nur annähernd eingehalten werden. Eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes findet sich in der genannten Arbeit von F. EMICH, weshalb ich mich auf die Wiedergabe des Vertikalschnittes durch die benützte Beobachtungseinrichtung in Fig. 2 beschränke. Bei der im folgenden beschriebenen Verwendung des Flüssigkeitsbades wurde dieses an Stelle des Heizblockes gestellt.

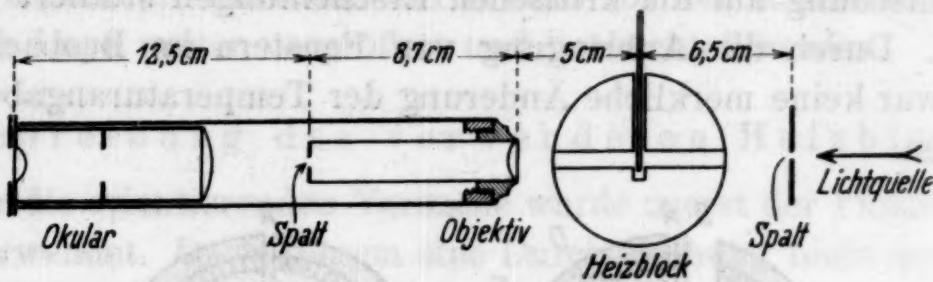


Fig. 2. Vertikalschnitt durch die Beobachtungsanordnung.

Die Temperatur wurde mit Anschütz-Thermometern ( $\frac{1}{5}^{\circ}$  Teilung), die mit Hilfe eines Normalthermometers geeicht waren, gemessen. Die Korrektur für den herausragenden Faden wurde unter Benützung der von E. BERL und A. KULLMANN<sup>28</sup> angegebenen Fluchtlinientafeln ermittelt. Aus der Genauigkeit des geeichten Normalthermometers und der Korrektur des herausragenden Fadens ergibt sich für die Temperaturablesung bis  $300^{\circ}$  ein möglicher Fehler von  $1^{\circ}$ .

### c) Eichung.

Um zu zeigen, daß die mit dem vorliegenden Apparate erzielbaren Meßergebnisse brauchbar sind, wurden Bestimmungen der über ein größeres Temperaturgebiet verteilt liegenden *Schmelzpunkte* bekannter, reiner Substanzen durchgeführt; bei deren Reinigung bediente ich mich der im hiesigen Institute von A. FUCHS<sup>29</sup> ausgearbeiteten Methode.

In der folgenden Tabelle bringe ich zunächst meine eigenen Ergebnisse, dann die den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen entnommenen Werte.

<sup>28</sup> E. BERL und A. KULLMANN, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 815.

<sup>29</sup> A. FUCHS, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 129, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 129.

Tabelle I.

Substanz	unkorrig.	korrig.	LANDOLT-BÖRNSTEINSCHE Tab.
Benzoësäure . . .	122·0	121·8	121·4
Salizylsäure . . .	159·0	159·5	155·0 <sup>30</sup>
Bernsteinsäure . .	184·2	184·5	182·9
Anthrazen . . .	216·8	216·8	216·6
Anthrachinon . . .	285·8	287·0	286·0

Aus Tabelle I ist zu entnehmen, daß die gefundenen Werte mit den aus der Literatur bekannten gut übereinstimmen.

Um meine Meßergebnisse zu überprüfen, habe ich stets die gleichen Versuchsröhrchen auch in einem Flüssigkeitsbad beobachtet, da bekanntlich gegen alle Metallschmelzpunktsapparate ein gewisses Vorurteil besteht.

Solche Flüssigkeitsbäder wurden schon von verschiedenen Autoren<sup>31</sup> zur Bestimmung kritischer Temperaturen benutzt.

Bei diesen Versuchen verwendete ich ein Jenaer Becherglas, das mit einem Asbestmantel umgeben war, in dem gegenüberliegende  $1\text{ cm}^2$  große Flächen zwecks Beobachtung der Versuchskapillaren ausgeschnitten waren. Als Badflüssigkeit diente Paraffinöl, das durch eine elektrische Heizplatte erhitzt wurde. Die Durchmischung besorgte ein Rührer, der von einem Elektromotor in Bewegung gehalten wurde. Die Beobachtung der Kapillare erfolgte wie bei der Aluminiumkugel mittels des Schlierenmikroskopes. Hiebei störten die gewölbten Flächen des Becherglases die Beobachtung so stark, daß es notwendig war, zwei gegenüberliegende Stellen plan abzuschleifen<sup>32</sup>.

*Beim Vergleich der so erhaltenen Werte gelangt man zur Erkenntnis, daß die Abneigung gegen die Heizblöcke völlig unbegründet ist. Die nicht zu leugnenden Vorteile dieser Apparate, sauberes und ungefährliches Arbeiten wie exakte Temperatureinstellung, lassen die Verwendung der Metallblöcke zur Beobachtung von Schmelzvorgängen und kritischen Erscheinungen empfehlen.*

Um die Heranziehung der kritischen Temperatur als physikalische Konstante allgemein einzuführen, schien es vor allem

<sup>30</sup> In BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. X S. 47, findet sich ein von REISERT angegebener Wert zu 159·05°. Ich halte diesen Wert für den richtigeren, da er einen Durchschnittswert aus 10 Bestimmungen darstellt.

<sup>31</sup> SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 266; CENTNERSZWER, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 202; HERZ und NEUKIRCH, Z. physikal. Chem. 104, 1923, S. 434.

<sup>32</sup> Dieses Becherglas wurde von der Firma P. Haack, Wien IX., Garelligasse 4, bezogen.

nötig, eine Anordnung zu konstruieren, die mit geringsten Mitteln in jedem Laboratorium beschafft werden könnte und mit welcher das Arbeiten unbedingt gefahrlos wäre.

Für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch bewährte sich eine Zusammenstellung — Becherglas, Rührer und Lupe, welche die Beobachtung der kritischen Erscheinungen ermöglichte. Das Bild des Meniskus erscheint deutlicher, wenn man zwischen dem Versuchsröhrchen und der Lichtquelle eine horizontale Spaltblende von zirka 2 mm einschiebt. Die geeignetsten Dimensionen der Versuchsröhrchen für den Handgebrauch waren bei dieser Anordnung 0·3—0·5 mm lichte Weite, 0·05—0·08 mm Wandstärke und 5—8 mm Länge.

Versuche, bei denen eine Explosion der über die kritische Temperatur erhitzten Versuchskapillaren absichtlich herbeigeführt wurde, zeigten die Ungefährlichkeit der Methodik.

### III. Bestimmung der kritischen Temperatur von organischen Stoffen und Gemischen.

#### a) Allgemeine Bemerkungen.

Bei meinen Messungen wählte ich die älteste, bequemste und zur Bestimmung der kritischen Temperatur wohl am häufigsten gebrauchte Meniskusmethode. Diese basiert auf der Beobachtung des die beiden Phasen trennenden Meniskus beim Verschwinden bzw. Wiedererscheinen. Nach früheren Untersuchungen, die in der Zusammenstellung von KLEMENSIEWICZ<sup>33</sup> zusammengefaßt sind, erhält man nach dieser Methode nur unter den folgenden Bedingungen die wahren Werte der kritischen Temperatur, u. zw.:

1. Reinheit der Substanz,
2. richtiger Füllungsgrad,
3. gute Durchmischung.

Zu 1. Die Theorie des kritischen Zustandes ist der Voraussetzung gemäß nur für einfache, chemisch homogene Stoffe gültig. Deshalb haben Beimengungen von fremden Substanzen im allgemeinen einen großen Einfluß auf die Lage des kritischen Punktes. Aus diesem Grunde wurde auf die Reinheit der verwendeten Stoffe großer Wert gelegt; die diesbezüglichen Angaben sollen im speziellen Teil mitgeteilt werden<sup>34</sup>.

<sup>33</sup> KLEMENSIEWICZ: Kritische Größen, Handbuch der Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chemie v. STÄHLER, III. Bd., 1. Hälfte, S. 193.

<sup>34</sup> Eben, nach Abschluß der Arbeit, wird mir eine Quelle zum Bezug sehr reiner organischer Verbindungen für Testbestimmungen bekannt, worauf ich hinweisen möchte. Ang. Chem., Heft 22, 1934, S. 356.

Zu 2. Bei Betrachtung einer beiderseits zugeschmolzenen, mit einer chemisch homogenen Flüssigkeit gefüllten Kapillare beobachtet man beim Erhitzen nachstehende Erscheinungen:

Wurde von der Flüssigkeit zuwenig genommen, so wächst die Dampfphase auf Kosten der Flüssigkeit immer mehr und mehr, bis schließlich bei irgendeiner Temperatur die Flüssigkeit als letzter Tropfen verschwindet. War dagegen zuviel darin, so wird das Flüssigkeitsvolumen infolge Dilatation immer größer, bis das letzte Dampfbläschen verschwindet und die Kapillare gleichmäßig von Flüssigkeit erfüllt ist. Zwischen diesen Grenzfällen gibt es theoretisch einen, bei welchem beide Phasen bis zur kritischen Temperatur bestehen bleiben. Eine solche Füllung nennt KLEMENSIEWICZ<sup>33</sup> den „richtigen Füllungsgrad“.

Das Experiment hat gezeigt, daß man nicht nur in diesem einen theoretisch möglichen Falle die kritischen Erscheinungen beobachten kann, sondern daß auch eine weitgehende Variierung des Füllungsgrades ohne erheblichen Einfluß auf die kritische Temperatur ist. Diese Tatsache hat den Anlaß zu zahlreichen Arbeiten gegeben, auf welche bereits in der Einleitung hingewiesen wurde.

Da das kritische Volumen nach MATHIAS<sup>35</sup> das Dreifache desjenigen bei Zimmertemperatur beträgt, so wurden die Kapillaren etwas mehr als ein Drittel gefüllt, wobei man nach einiger Übung meist den geeigneten Füllungsgrad erhält.

Zu 3. Von manchen Autoren wird auf die große Langsamkeit hingewiesen, mit der sich der Gleichgewichtszustand infolge der sehr großen Trägheit der Substanz in der Nähe des kritischen Punktes einstellt. Um eine Beschleunigung zu erreichen, scheint ein Schwenken oder Rühren notwendig. CENTNERSZWER und ZOPPI<sup>36</sup> fanden beim Unterlassen des Rührens oder Schwenkens bei einem Gemisch von 49,7% Methylalkohol und 50,3% Äther das Verschwinden des Meniskus um etwa 1,1° zu hoch, sein Auftreten um 0,8° zu niedrig.

Beim Schwenken der von mir verwendeten kleinen Kapillaren bewegte sich die Flüssigkeit erst zirka ½° vor dem Verschwinden des Meniskus. Dies bleibt ohne Einfluß auf die kritische Temperatur, was die Vermutung zuläßt, daß in den engen Kapil-

<sup>35</sup> STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chemie, III. Bd., 1. Hälfte, S. 216.

<sup>36</sup> CENTNERSZWER und ZOPPI, Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 695.

laren ein rascherer Ausgleich der Dichteunterschiede stattfindet, die die kritischen Erscheinungen verzögern, als in den verhältnismäßig großen Röhren von CENTNERSZWER.

### b) Methodik der Füllung der Versuchsröhrchen.

Die meisten Autoren verwendeten für die Bestimmung der kritischen Temperatur Röhrchen mit einer lichten Weite von 1 bis 20 mm und einer Länge von 4 bis 12 cm.

Bei den vorliegenden Versuchen kamen Kapillaren zur Anwendung, deren lichte Weite zirka 0·1 bis 0·05 mm, Wandstärke 0·03 bis 0·05 mm, die Länge 5 bis 8 mm und die Substanzmenge zirka 0·1 bis 0·05 mg betrug. Da nach CENTNERSZWER<sup>37</sup> und ZOPPI<sup>38</sup> Untersuchungen sowie nach den neueren Beobachtungen von E. SCHRÖER<sup>39</sup> der Einfluß der eingeschlossenen Luft auf den kritischen Punkt sehr gering ist (0·16° bei Äther, 0·2° bei Wasser), wurde bei der Füllung der Röhrchen kein Wert auf die Entfernung der Luft gelegt.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß H. TH. KENNEDY<sup>40</sup> Messungen der kritischen Temperaturen von Kohlensäure in engen Kapillaren ausführte, wobei er solche mit einem Durchmesser von 0·004, 0·06 und 2·0 mm verwendete. Seine Untersuchungen ergaben die Unabhängigkeit der kritischen Temperatur vom Kapillarendurchmesser in den angegebenen Grenzen. Dieses Ergebnis ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß das Verflachen des Meniskus, welches als Kriterium der kritischen Temperatur herangezogen wurde, unabhängig von der Oberflächenspannung erfolgt, da diese schon nach A. W. PORTER<sup>41</sup> in der Nähe des kritischen Punktes gleich Null wird. Man könnte daher mit den Dimensionen der Versuchsröhrchen ohne weiteres noch heruntergehen, wenn es die Handhabung und Beobachtung zuließe. Im folgenden sei die Technik der Füllung eingehend beschrieben.

Aus einer Kapillare von 2 mm lichter Weite wird eine solche von 0·1 bis 0·05 mm Durchmesser ausgezogen. An zwei Stellen im Abstand von zirka 5 mm zieht man diese Kapillare über dem Mikroflämmchen sehr fein aus (Fig. 3). Hierdurch wird es möglich, die Flüssigkeit in der Kapillare beliebig hoch aufsteigen zu

<sup>37</sup> CENTNERSZWER und ZOPPI, Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 693.

<sup>38</sup> E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 90.

<sup>39</sup> H. TH. KENNEDY, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 1360.

<sup>40</sup> A. W. PORTER, Nature, London 130, zit. nach Z. Bl. 1933, I, S. 1419.

lassen (Fig. 4). Wenn die Füllung etwas mehr als ein Drittel beträgt, nähert man das feine Ende der Kapillare dem Flämmchen, wodurch die Flüssigkeit von diesem Ende wegrückt; man kann nun, ohne eine Zersetzung der Substanz befürchten zu müssen, im Mikroflämmchen abschmelzen (Fig. 5). Durch Zentrifugieren bringt man die Flüssigkeit in den abgeschmolzenen Teil der Kapillare und schmilzt das andere Ende in einem kleinen Flämmchen ab. Dieses Röhrchen (Fig. 6) wird an einer Kapillare von zirka 0·8 mm Durchmesser und 12 cm Länge derart befestigt, daß man das eine Ende derselben bis zum Erweichen erhitzt und das Versuchsröhrchen mit einer Pinzette daransteckt (Fig. 7).

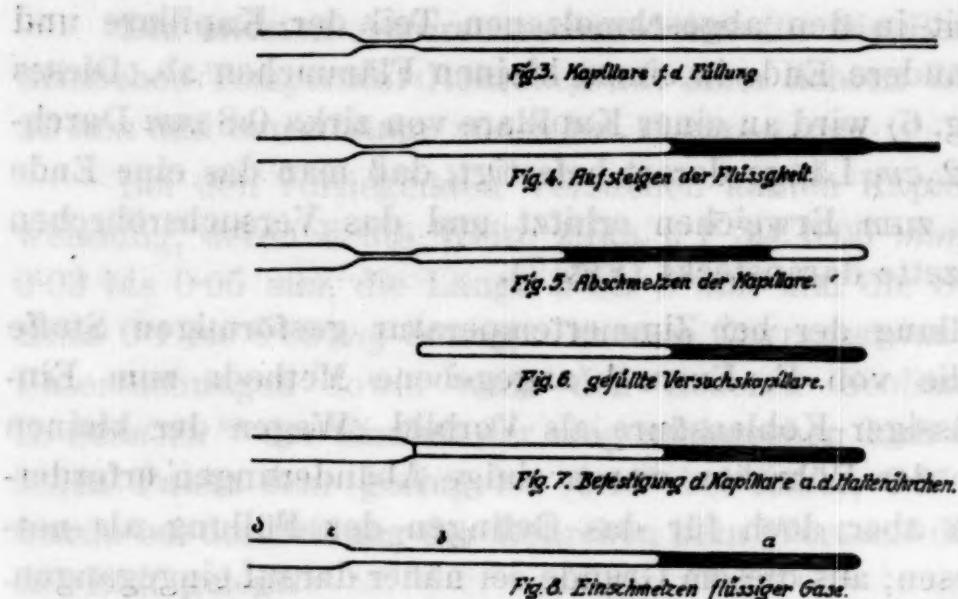
Bei Füllung der bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffe diente mir die von F. EMICH<sup>41</sup> angegebene Methode zum Einschmelzen flüssiger Kohlensäure als Vorbild. Wegen der kleinen Abmessungen der Röhrchen waren einige Abänderungen erforderlich, die sich aber doch für das Gelingen der Füllung als notwendig erwiesen; aus diesem Grunde sei näher darauf eingegangen.

Eine Kapillare von 2 mm Durchmesser wird zu einer lichten Weite von 0·05 bis 0·1 mm ausgezogen und mittels eines Gummischlauches an das Vorratsgefäß angeschlossen. Nun läßt man das Gas in mäßigem Strome durchstreichen, schmilzt, wenn die Luft verdrängt ist, mit einem ganz kleinen Flämmchen vorne ab und kühlst bei *a* (Fig. 8) mit einem geeigneten Kühlmittel, z. B. flüssiger Luft, die man von Asbestpapier aufsaugen läßt, womit die Spitzen einer Pinzette umwickelt sind. Wenn genügend Substanz kondensiert ist, wird die Kapillare bei *b* unter Kühlung schnell abgeschmolzen, um ein Aufblähen an dieser Stelle zu verhindern. Wie schon vorhin beschrieben, wird dieses Röhrchen an einem Halter befestigt, wozu man es vorher am besten in flüssiger Luft kühlt; dadurch wird vermieden, daß es sich beim Berühren mit dem erweichten Glas des Halters aufbläht.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß diese Manipulationen eine gewisse Übung und Geschicklichkeit erfordern. Es scheinen Gläser zu existieren, die die Arbeit erschweren, weil das eben geschlossene Röhrchen zu leicht aufbläht. Vorteilhaft ist es, in dem Vorratsrohr *c d* (in Fig. 8) einen leichten Unterdruck herzustellen. Die Schwierigkeiten beim Zuschmelzen sind aber sicher nicht größer als bei Manipulationen ähnlicher Art. Jedenfalls lernt man

<sup>41</sup> F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., Fig. 7, S. 13 (S. 14 der engl. Übersetzung). Siehe auch Österr. Chem. Ztg. 1918, Heft 14.

das Verfahren in kürzester Zeit. Beispielsweise hat mein Freund DR. ING. ERNST WIESENBERGER, der sich dafür interessierte und dem ich für seine Unterstützung herzlichst danke, in etwa einer halben Stunde zehn Kohlensäureröhrchen hergestellt, die tadellos funktionierten.



### c) Bestimmung der kritischen Temperaturen.

Um die Brauchbarkeit der Methodik und des Apparates zu zeigen, wurden Bestimmungen der kritischen Temperatur verschiedener Substanzen durchgeführt. Hierbei wurden einerseits solche Substanzen ausgewählt, bei denen die Angaben über die kritische Temperatur im Schrifttum stark differieren, anderseits solche, die nur wenig Identitätsreaktionen besitzen.

Der Gang der Versuche war folgender:

Es wurden eine Reihe von Röhrchen gefüllt und die kritischen Erscheinungen zuerst im Heizblock beobachtet. Die Röhrchen mit richtigem Füllungsgrad, d. h. solche, bei denen der Meniskus in der Mitte verschwand, wurden auch noch zur Kontrolle der Angaben des Heizblocks im Flüssigkeitsbad beobachtet.

Die Erhitzung erfolgte bis ungefähr  $10^{\circ}$  vor der kritischen Temperatur rasch, dann wurde die Temperatur pro Minute um einen Grad gesteigert. Ein langsameres Erwärmen brachte keine Änderung, ein schnelleres beeinträchtigte die Reproduzierbarkeit der zuerst erhaltenen Werte. Jedes Röhrchen wurde zweimal beobachtet, um eventuelle Unstimmigkeiten zwischen dem Verschwinden und Wiedererscheinen des Meniskus bemerken zu können.

Zur Illustrierung der Gefahrlosigkeit der Methode sei bemerkt, daß bei zirka 500 durchgeführten Versuchen nur zwei Röhrchen explodierten, ohne aber einen Schaden anzurichten.

Vor der Besprechung der Versuche seien die Erscheinungen beschrieben, die man mit dem Schlierenmikroskop beim Erhitzen eines in richtiger Weise beschickten Röhrchens beobachtet: Bei gleichmäßigem Erwärmen der Kapillare (Fig. 9) dehnt sich die Flüssigkeit allmählich aus, bis die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf in der Nähe des kritischen Punktes flacher (Fig. 10) und undeutlich wird. Gleichzeitig beobachtet man ein heftiges Sieden der Flüssigkeit und ein Aufsteigen von Schlieren in den Dampfraum. Ungefähr  $0.2^\circ$  vor dem Verschwinden des Meniskus wird dieser ganz flach (Fig. 11), verbreitet sich dann in ein dunkles Nebelband (Fig. 12), welches sich von den Seiten der Kapillare her einschnürt (Fig. 13) und allmählich verschwindet.

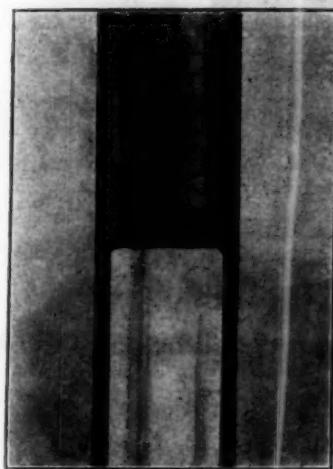


Fig. 9.

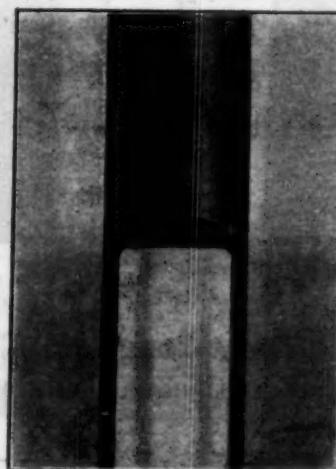


Fig. 10.

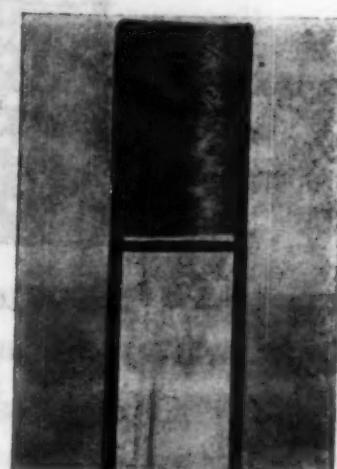


Fig. 11.

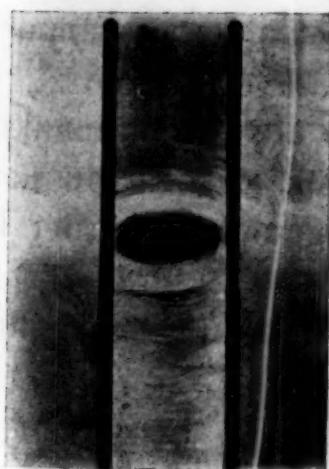


Fig. 12.

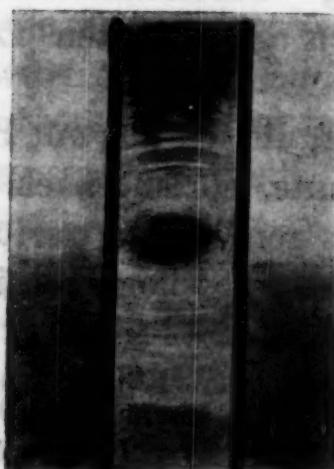


Fig. 13.

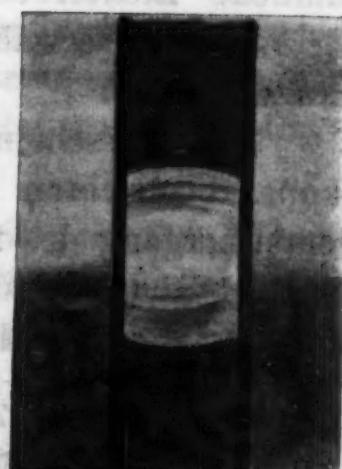


Fig. 14.

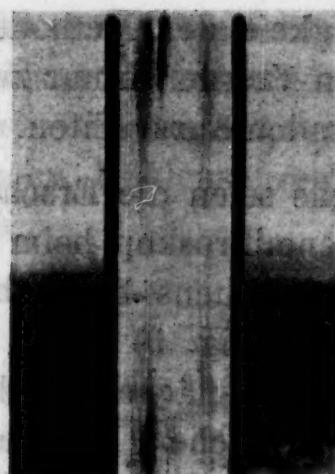


Fig. 15.



Fig. 16.



Fig. 16a.



Fig. 17.

Fig. 9 bis 17. Schematische Darstellung des Überganges flüssig-gasförmig bei der kritischen Temperatur.

Es bleibt nur mehr eine helle Zone (Fig. 14) zurück, die ohne merkliche Steigerung der Temperatur nach kürzester Zeit auch verschwindet (Fig. 15) und bereits von WESENDONCK<sup>42</sup> als „eigentümliche Lichtbrechung“ bezeichnet wurde, die mit den von O. WIENER<sup>43</sup> erwähnten gekrümmten Lichtstrahlen zusammenhängen dürfte.

Diese Erscheinung, die ich nur mit Hilfe des Schlierenmikroskopes beobachten konnte, spricht auch dafür, daß knapp nach dem Übergang des flüssigen in den gasförmigen Zustand der Inhalt des Röhrchens keineswegs homogen ist.

DE HENNE und DWELSHAUVERS-DERY<sup>44</sup> haben auf Grund ihrer

<sup>42</sup> WESENDONCK, Z. physikal. Chem. 15, 1894, S. 262.

<sup>43</sup> O. WIENER, Ann. Physik 49, 1893, S. 105.

<sup>44</sup> DE HENNE und DWELSHAUVERS-DERY. In der bereits genannten Arbeit von I. TRAUBE findet sich eine Zusammenfassung dieser Versuche.

Versuche eine Übergangszone angenommen, um die beobachteten Dichteunterschiede nach dem Verschwinden des Meniskus zu erklären. Es scheint nun keineswegs ausgeschlossen, daß man durch genaueres Studium dieser Erscheinungen bei Benützung des Schlierenmikroskopēs beachtenswerte Einblicke in das Gebiet der kritischen Erscheinungen gewinnen könnte.

Beim Abkühlen tritt stets bei etwas höherer Temperatur, als der Meniskus verschwindet, plötzlich Kondensation ein. Hierbei konnten zwei Fälle beobachtet werden. Entweder wird das ganze Röhrchen von feinsten Tröpfchen erfüllt (Fig. 16 und 16 a), aus denen sich der Meniskus bildet, oder es war nur an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden war, eine geringe Nebelbildung zu sehen, der unmittelbar die Meniskusbildung folgte (Fig. 17). Stets trat ein starkes Sieden der Flüssigkeit auf. Nach E. SCHRÖER<sup>45</sup> wäre die intensive kritische Nebelbildung auf den Luftgehalt zurückzuführen, durch welchen schon beim Abkühlen vor Erreichen der kritischen Temperatur eine Entmischung eintreten soll.

Diese Erscheinungen waren bis zu einem Kapillarendurchmesser von 0.05 mm unschwer zu beobachten.

### 1. Die kritische Temperatur einiger organischer Verbindungen.

#### Äthyläther, Chlor derivate des Methans.

Aus den am Anfang des Kapitels (III a) genannten Gründen wurde Äthyläther gewählt. Die Reinigung des Merckschen Präparates beschränkte sich auf eine Trocknung mittels metallischen Natriums und zweimalige Destillation in der Kolonne.

Der Siedepunkt wurde übereinstimmend mit dem von TIMMERMANS<sup>46</sup> angegebenen Wert zu 34.6° bei 760 mm gefunden. Um das Präparat auf die Dauer der Verwendung wasserfrei zu halten, wurde eine Scheibe metallischen Natriums hineingegeben. Die im Heizblock und Flüssigkeitsbad erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

Für die kritische Temperatur finden sich in den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen, aus welchen auch die Werte der folgenden untersuchten Substanzen entnommen wurden, sehr schwankende Werte, und zwar 188.0° (CAGNIARD DE LA TOUR) bis 197.0°

<sup>45</sup> E. SCHRÖER, Z. physikal. Chem. 129, 1927, S. 90.

<sup>46</sup> TIMMERMANS, zit. nach BEILSTEIN, IV. Aufl., 1. Erg.-Bd., 1928, S. 159. Auch die übrigen angegebenen Siedepunkte sind diesem Werke entnommen.

Tabelle II. Äther.

Ver- such Nr.	Heizblock				Flüssigkeitsbad			
	Ver- schwin- den des Meniskus	Wieder- auf- treten	Mittel unkorr.	Mittel korr.	Ver- schwin- den des Meniskus	Wieder- auf- treten	Mittel unkorr.	Mittel korr.
1	193·5	194·0			192·2	192·2		
3	193·5	193·9				gebrochen		
7	193·4	194·0			192·2	192·2		
8	193·5	193·9			192·2	192·2		
9	193·5	193·9	193·7	193·8	192·2	192·4	192·3	193·5
10	193·5	193·9			192·2	192·4		
11	193·5	193·7			192·2	192·4		
14	193·5	193·9			192·2	192·3		

(BATELLI). In BEILSTEINS Handbuch, 4. Aufl., finden sich noch außerdem die Werte 194·4 (CENTNERSZWER), 193·6 (TRAVERS, USHER), 193·8 (S. YOUNG), 193·59 (F. B. YOUNG) und 193·1 (SCHRÖER).

Die großen Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Vermutlich ist einerseits zu wenig Gewicht auf die Korrektur des herausragenden Fadens gelegt worden, woraus bekanntlich erhebliche Differenzen entstehen können, und anderseits dürfte die Reinheit des untersuchten Stoffes keine hinreichende gewesen sein.

Die von mir gefundene kritische Temperatur steht in guter Übereinstimmung mit den im vorstehenden zuletzt genannten Werten und dürfte wegen der großen Zahl von Beobachtungen und bei Berücksichtigung der bereits angegebenen Fehlergrenzen einen ziemlich genauen Wert darstellen. —

Wegen Raumersparnis sind die Werte der untersuchten Chlorsubstitutionsprodukte des Methans im folgenden in Tabellenform kurz zusammengefaßt, wobei nur der beobachtete höchste und niedrige Wert und das Mittel aus den in Kolonne 2 angegebenen Versuchen aufscheint. Dies scheint mir erlaubt, da dem interessierten Leser auf Verlangen die ausführliche Dissertation an der Technischen Hochschule in Graz zur Verfügung steht.

M. PRUD'HOMME<sup>47</sup> hat auf einige Beziehungen zwischen den absolut gezählten kritischen Temperaturen und Siedepunkten in homologen Reihen hingewiesen. Bezeichnet  $T_c$  die kritische Temperatur,  $T_1$  den Siedepunkt in absoluter Zählung, so findet P. die Beziehungen:

<sup>47</sup> M. PRUD'HOMME, J. chim. phys. 18, 1920, S. 307; zit. nach Z. Bl. 1921, III, S. 906.

Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.  
Tabelle III.

Substanz	Anzahl der Versuche	Höchster						Niederster						Mittel korrigiert	Einige Literaturangaben, Reinheit usw.		
		Heizblock		Flüssigkeitsbad		Heizblock		Flüssigkeitsbad		Heizblock		Flüssigkeitsbad					
		I*	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II				
Methylchlorid . . .	18	141·8	142·2	141·3	141·3	141·4	142·0	141·2	141·3	141·8	141·3	141·3	141·3	Das Präparat diente früher zur Aufnahme des Ramanpektrums. $T_k = 141\cdot5$ VINCENT und CHAPIUS, 143·2 BAUME, 143·0 KUENEN, 143·1 PICKERING.			
Methylenchlorid . . .	11	237·8	238·2	237·5	237·5	237·1	237·4	237·1	237·1	237·7	237·7	237·3	237·3	$Kp_{760} = 41\cdot3-41\cdot5$ ; THORPE 41·6, $T_k = 245\cdot1$ NADEJINE.			
Chloroform . . . .	16	263·4	263·6	263·5	263·5	263·1	263·7	263·3	263·3	263·5	263·3	263·3	263·3	$Kp_{760} = 61\cdot2^\circ$ wie von THORPE angegeben.			
Tetrachlorkohlenstoff	19	282·8	283·2	282·8	282·8	282·6	283·2	282·4	282·4	282·9	282·6	282·6	282·6	$T_k = 260\cdot0$ SAJOTSCHEWSKY; 258·8 PIETET und ALTSCHUL; 262·5 NEUKIRCH; 262·9 KUENEN und ROBSON.			
														$Kp_{760} = 76\cdot7$ , wie von THORPE angegeben; $T_k = 285\cdot3$ PAWLEWSKI; 284·0 SOHMDT; 282·5 HANNAY; 259·5 VESPIGNANI.			

\* I = Verschwinden des Meniskus; II = Wiedererscheinen des Meniskus.

$$T_1/T_c = K_1 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$T_c/T_c - T_1 = K_2 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$T_c^2/(T_c - T_1) \cdot T_1 = K_3 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

Die Werte für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  sollen nahezu konstant sein, so daß sich hieraus die kritische Temperatur berechnen ließe. Ferner gilt für die Chlorderivate der Paraffinreihe die Beziehung

$$(T_c - T_1) \cdot T_c/T_1 = \text{konst.}$$

Bei Überprüfung dieser Ausdrücke mit Hilfe der untersuchten chlorhomologen Reihe des Methans findet man beim Methylchlorid abweichende Werte, doch stehen die Konstanten der folgenden drei Glieder in guter Übereinstimmung, wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist.

Tabelle IV.

Substanz	$T_k$ abs	$T_s$ abs	$T_1/T_c$	$T_c/T_c - T_1$	$\frac{T_c^2}{(T_c - T_1) \cdot T_1} (T_c - T_1) \cdot T_c/T_1$
Methan (berechnet) .	186·6	111·6	0·598		
Methylchlorid . . .	414·6	248·1	0·598	2·490	4·162
Methylenchlorid . . .	510·6	314·3	0·615	2·601	4·226
Chloroform . . . .	538·1	333·3	0·619	2·627	4·242
Tetrachlorkohlenstoff	557·7	349·7	0·627	2·681	4·276
					331·7

Aus der Formel (1) ließ sich z. B. die kritische Temperatur des Methans errechnen, und zwar ist  $T_k = T_1/K_1$ . Setzt man für  $K_1$  den Wert 0·598 und  $T_1$  den Siedepunkt des Methans, entnommen den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen, so erhält man für die kritische Temperatur des Methans 186·6 abs. Mit Rücksicht auf den ungenauen Wert der Konstante, der wahrscheinlich niedriger ist, steht die berechnete kritische Temperatur mit der von CARDOSO gefundenen von 189·0° abs in guter Übereinstimmung.

Wie aus Tabelle III zu ersehen ist, erhält man mit dem Heizblock eine bis 0·5° höhere Temperatur als im Flüssigkeitsbad, was innerhalb des angegebenen möglichen Fehlers der Temperaturmessung liegt.

Sicherlich wird man auf Grund der vorliegenden Ergebnisse auf das saubere, bequeme und gefahrlose Arbeiten mit dem Metallheizblock nicht verzichten wollen.

#### *n* - Butan, *i* - Butan und technisches Butan.

Diese Präparate wurden in entgegenkommendster Weise von der Direktion des Ammoniakwerkes Merseburg G. m. b. H. in

(1) Leuna zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle er-  
 (2) gebenst danken möchten.

(3) Die Versuche haben gezeigt, daß bei der Füllung der Röhrchen  
 ein, eine Fraktionierung eintritt. Aus diesem Grunde sind die  
 eße. erhaltenen Werte beim *n*-Butan (Tabelle V), wo auf die Reihen-  
 ung folge bei der Füllung nicht geachtet wurde, unregelmäßig schwankend,  
 enten im Gegensatz zu den Beobachtungen beim *i*-Butan und tech-  
 nischen Butan (Tabelle VI und VII), wobei der vorgenannte Um-  
 stand beobachtet wurde und demgemäß, entsprechend der fort-

Tabelle V. *n*-Butan.

Versuch Nr.	Verschwinden des Meniskus	Wiederauftreten	Mittel
			unkorrigiert korrigiert
1	150·0	150·8	
2	150·6	150·7	
3	151·2	151·8	
4	151·2	151·9	
5	151·3	151·6	151·2 150·7
6	150·6	151·4	
7	151·3	151·6	
8	151·3	151·6	

Tabelle VI. *i*-Butan.

Versuch Nr.	Verschwinden des Meniskus	Wiederauftreten	Mittel
			unkorrigiert korrigiert
1	133·3	133·9	
2	133·6	134·2	
3	133·4	133·9	
4	133·6	134·2	
5	133·6	134·2	133·6 133·8
6	133·8	134·4	
7	133·8	134·4	
8	133·8	134·4	

Tabelle VII. Technisches Butan.

Versuch Nr.	Verschwinden des Meniskus	Wiederauftreten	Mittel
			unkorrigiert korrigiert
1	137·2	137·7	
2	138·2	138·7	
4	138·2	139·0	
6	138·3	138·7	
7	139·0	139·5	139·0 139·6
12	140·2	140·8	
13	140·2	140·8	
14	140·0	140·6	
16	140·2	140·6	

schreitenden fraktionierten Kondensation, eine progressive Steigerung der Temperatur zu beobachten war.

Diese Verhältnisse sind deshalb bemerkenswert, weil man sieht, daß mit Hilfe der kritischen Temperatur auf einfache Weise die Identifizierung und der Reinheitsgrad eines bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffes ohne Substanzverlust feststellbar ist.

In den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen finden sich für die kritischen Temperaturen die Zahlen:

*n-Butan*: 150·8 KUENEN, VISSER, 153·2 SEIBERT und BURELL, 153·2 PICKERING; *i-Butan*: 133·7 SEIBERT und BURELL, PICKERING; *technisches Butan*: kein Wert angegeben.

## 2. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur.

Schon im Jahre 1890 wies R. KNIETSCH<sup>48</sup> auf den Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur hin; er fand bei dem auf technischem Wege verflüssigten Chlor, welches zirka 0·1% eines von den Maschinenteilen herrührenden Fettes beigemischt enthielt, eine Erhöhung des kritischen Punktes um 4°.

Nach G. C. SCHMIDT<sup>49</sup> wird die kritische Temperatur organischer Stoffe durch geringe Mengen Wasser beträchtlich hinaufgesetzt. R. PICTET und M. ALTSCHUL<sup>50</sup> gaben qualitative Angaben über die Beeinflussung des kritischen Punktes von Chloroform und Äthylchlorid durch kleine Mengen von Äthylalkohol und gelangten zu der Erkenntnis, daß geringfügige Verunreinigungen, welche den Siedepunkt nur wenig erhöhen, die kritische Temperatur erheblich beeinflussen können.

Durch die bequeme und gefahrlose Handhabung des in einem früheren Kapitel beschriebenen Apparates wurden systematische Versuche in der angedeuteten Richtung ganz wesentlich erleichtert.

Für diese Untersuchungen wurde anfänglich das System Methylalkohol-Azeton verwendet, doch zeigten sich hiebei starke Schwankungen der erhaltenen Werte, die nur durch eine teilweise Umsetzung zu erklären waren, worauf bereits E. SCHALLY<sup>51</sup> in seiner Dissertation hingewiesen hat.

Es bestand daher die Notwendigkeit, für diese Versuche solche Stoffe auszuwählen, die sich bei den herrschenden Bedin-

<sup>48</sup> R. KNIETSCH, Liebigs Ann. 259, 1890, S. 116.

<sup>49</sup> G. C. SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 275.

<sup>50</sup> R. PICTET und M. ALTSCHUL, Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 731.

<sup>51</sup> E. SCHALLY, Dissertation 1928, S. 70; Techn. Hochschule in Graz.

gungen voraussichtlich nicht umsetzten. Als solche Systeme wurden *Benol-Toluol* und *Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff* aussersehen.

### Benzol.

F. EMICH<sup>52</sup> hat auf die Unstimmigkeiten der Literaturangaben des Brechungsexponenten von Benzol und anderen Stoffen hingewiesen und diese Differenzen weniger auf ungenaue Messungen als auf den nicht gleichen Reinheitsgrad der verwendeten Substanzen zurückgeföhrt. Es wurden daher bei Benzol wie bei allen anderen untersuchten Stoffen an den Reinheitsgrad ziemlich große Anforderungen gestellt.

Wenn man die vorstehenden Werte der beiden Systeme in ein Koordinatensystem (Fig. 18) einträgt, in welchem die Abszisse

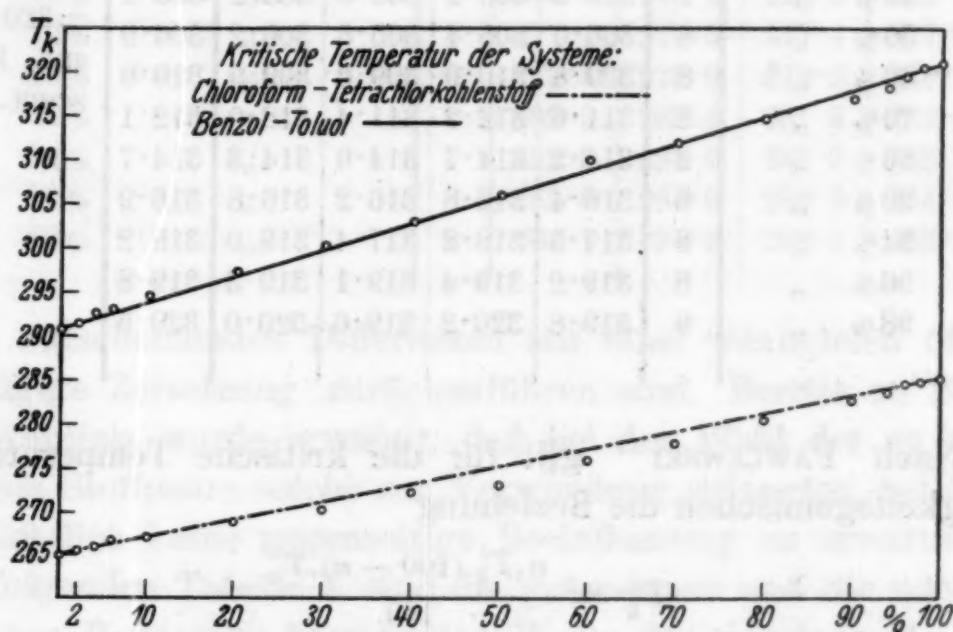


Fig. 18.

den Prozentgehalt, die Ordinate die kritische Temperatur darstellen, so beobachtet man einen fast geradlinigen Verlauf der Kurven, wovon die des Benzol-Toluol ab 80% Toluol eine schwache, zur Abszisse geneigte Krümmung aufweist. Diese Darstellung veranschaulicht weiterhin die Beeinflussung der kritischen Temperatur durch Beimengungen; so kann man daraus entnehmen, daß die kritische Temperatur des Benzols, dem 2% Toluol beigemischt sind, eine Erhöhung um 1° erfährt.

<sup>52</sup> F. EMICH und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 325, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 312.

Tabelle VIII.  
Benzol, Toluol und deren Mischungen.

Substanz	Anzahl der Versuche	Höchster		Niederster		Mittel, korrigiert	Einige Literaturangaben, Reinheitsgrad usw.		
		Wert der kritischen Temperatur							
		Ver-schwin-den	Wieder-auf-treten	Ver-schwin-den	Wieder-auf-treten				
		des Meniskus	des Meniskus	des Meniskus	des Meniskus				
Benzol . . . . .	9	289·8	290·2	289·8	290·0	290·8	Benzol: Kp. <sub>760</sub> = 98 %		
Toluol. . . . .	8	320·2	320·5	320·1	320·4	320·8	80·1; LUGININ 96 %		
98 % Benzol, 2 % Toluol	8	290·2	290·8	290·2	290·8	291·5	80·2; $T_k = 288\cdot5$ 94 %		
96 % „ 4 % „	10	291·3	291·7	291·0	291·5	292·4	YOUNG bis 296·4 90 %		
94 % „ 6 % „	10	291·7	292·1	291·5	292·0	292·9	SCHMIDT. 80 %		
90 % „ 10 % „	10	293·1	293·0	293·0	293·5	294·5	70 %		
80 % „ 20 % „	8	295·9	296·4	295·8	296·3	297·3	Toluol: Kp. <sub>760</sub> = 60 %		
70 % „ 30 % „	8	298·6	299·0	298·6	299·0	300·2	110·6; TIMMER- 50 %		
60 % „ 40 % „	7	303·0	303·2	303·0	303·2	303·1	MANS 110·8; $T = 320\cdot8$ PAWLEW- 40 %		
50 % „ 50 % „	8	306·0	306·4	305·8	306·2	306·0	SKI, 320·6 ALT- 30 %		
40 % „ 60 % „	8	309·8	310·0	309·6	309·9	310·0	SCHUL. 20 %		
30 % „ 70 % „	8	311·6	312·2	311·4	312·0	312·1	10 %		
20 % „ 80 % „	8	314·2	314·7	314·0	314·3	314·7	6 %		
10 % „ 90 % „	8	316·4	316·8	316·2	316·8	316·9	4 %		
6 % „ 94 % „	8	317·5	318·2	317·4	318·0	318·2	2 %		
4 % „ 96 % „	8	319·2	319·4	319·1	319·3	319·8			
2 % „ 98 % „	8	319·8	320·2	319·6	320·0	320·5			

Nach PAWLEWSKI<sup>53</sup> gilt für die kritische Temperatur von Flüssigkeitsgemischen die Beziehung

$$T_k^m = \frac{n \cdot T_k^1 (100 - n) \cdot T_k^2}{100}$$

worin  $T_k^m$  die kritische Temperatur des Flüssigkeitsgemisches,  $n$  und  $100 - n$  die prozentischen Mischungsverhältnisse der Bestandteile und  $T_k^1$ ,  $T_k^2$  die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.

Die nach der obigen Formel berechneten Werte für Flüssigkeitsgemische stimmen nicht in allen Fällen mit den von zahlreichen Autoren erbrachten experimentellen Ergebnissen überein. Unter anderen hat sich G. C. SCHMIDT<sup>54</sup> mit der Prüfung des von PAWLEWSKI aufgestellten Ausdruckes beschäftigt und gelangt zu dem Schluß, daß die zwischen den beobachteten und berechneten

<sup>53</sup> PAWLEWSKI, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 460 u. 2460.

<sup>54</sup> G. C. SCHMIDT, Liebigs Ann. 266, 1891, S. 266; daselbst findet sich darüber eine ausführliche Literaturübersicht.

Tabelle IX.  
Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Mischungen.

Substanz	Anzahl der Versuche	Höchster		Niederster		Mittel, korrigiert	
		Wert der kritischen Temperatur					
		Ver-schwin-den	Wieder-auf-treten	Ver-schwin-den	Wieder-auf-treten		
		des Meniskus		des Meniskus			
98% Chlorof., 2% Tetrachlorkohlenst.	8	265·5	265·5	265·5	265·5	265·5	
96% „ 4% „	7	265·4	265·8	265·3	265·7	265·9	
94% „ 6% „	8	265·7	266·1	265·7	266·1	266·3	
90% „ 10% „	8	266·4	267·0	266·2	266·8	267·0	
80% „ 20% „	8	268·1	268·7	268·0	268·6	268·8	
70% „ 30% „	8	269·7	270·6	269·4	270·1	270·2	
60% „ 40% „	8	272·0	272·6	271·8	272·4	272·7	
50% „ 50% „	8	273·0	273·6	273·0	273·6	273·4	
40% „ 60% „	8	275·0	275·4	275·0	275·4	275·7	
30% „ 70% „	7	277·1	277·5	277·1	277·5	277·9	
20% „ 80% „	8	279·5	279·9	279·5	279·9	280·4	
10% „ 90% „	8	282·0	282·4	281·8	282·4	282·9	
6% „ 94% „	8	282·8	283·0	282·8	283·0	283·6	
4% „ 96% „	8	283·8	284·0	283·8	284·0	284·6	
2% „ 98% „	8	284·1	284·3	283·5	283·8	284·9	

Werten aufscheinenden Differenzen auf eine, wenngleich oft nur geringfügige Zersetzung zurückzuführen sind. Bereits zu Beginn dieses Kapitels wurde erwähnt, daß bei der Wahl der zu untersuchenden Stoffpaare solche zur Verwendung gelangten, bei denen voraussichtlich keine gegenseitige Beeinflussung zu erwarten ist. In der folgenden Tabelle X sind die gefundenen und die nach der Formel von PAWLEWSKI berechneten Werte der einzelnen Mischungen gegenübergestellt. Die beobachteten kritischen Temperaturen sind teils höher, teils niedriger als die berechneten, u. zw. beträgt die maximale Abweichung beim System Benzol-Toluol 0·9, bei Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff 1·2°.

Diese beiden Versuchsreihen lassen natürlich noch keine Schlüsse auf etwaige Gesetzmäßigkeiten zu; doch läßt sich aus dem bisher bekannten Material die Behauptung aufstellen, daß die Beeinflussung der kritischen Temperatur eines Stoffes *A* durch einen Stoff *B* wesentlich von den physikalischen Eigenschaften und der gegenseitigen Reaktionsfähigkeit abhängig ist.

Dem ersten Punkt trägt zwar die von PAWLEWSKI angegebene Formel Rechnung, da sich daraus die kritische Temperatur

Tabelle X.

Benzol-Toluol						Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff					
% -Gehalt		$T_k$		Differ.	Chlorof. $CCl_4$	% -Gehalt		$T_k$		Differ.	
Benzol	Toluol	gefunden	berechnet			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet		
100	—	290·8	—	—	100	—	265·1	—	—	—	
98	2	291·5	291·4	—0·1	98	2	265·5	265·5	—	—	
96	4	292·4	292·0	—0·4	96	4	265·9	265·9	—	—	
94	6	292·9	292·5	—0·4	94	6	266·3	266·3	—	—	
90	10	294·5	293·8	—0·7	90	10	267·0	267·1	+0·1	—	
80	20	297·3	296·7	—0·6	80	20	268·8	269·0	+0·2	—	
70	30	300·2	299·8	—0·4	70	30	270·2	271·0	+0·8	—	
60	40	303·1	302·8	—0·3	60	40	272·7	273·0	+0·3	—	
50	50	306·0	305·8	—0·2	50	50	273·9	274·9	+1·0	—	
40	60	310·0	309·8	—0·2	40	60	275·7	276·9	+1·2	—	
30	70	312·1	311·8	—0·3	30	70	277·9	278·8	+0·9	—	
20	80	314·7	314·8	+0·1	20	80	280·4	280·8	+0·4	—	
10	90	316·9	317·8	+0·9	10	90	282·9	282·7	+0·2	—	
6	94	318·2	319·1	+0·9	6	94	283·6	283·5	—0·1	—	
4	96	319·8	319·6	—0·2	4	96	284·6	283·9	—0·7	—	
2	98	320·8	320·3	—0·2	2	98	284·9	284·3	—0·6	—	
—	100	320·8	—	—	—	100	284·7	—	—	—	

als das arithmetische Mittel der kritischen Temperatur der daran prozentuell beteiligten Stoffe errechnen lässt; doch findet eine eventuelle chemische Umsetzung der beteiligten Stoffe in diesem Ausdrucke keine Berücksichtigung.

Demnach ist sowohl die von SCHMIDT beobachtete Erhöhung der kritischen Temperatur organischer Stoffe durch geringe Wassermengen als auch die von KNIETSCH gefundene Erhöhung des kritischen Punktes des flüssigen Chlors durch beigemengtes Fett verständlich. Die früher erwähnten Schwankungen der kritischen Temperatur bei dem System Azeton-Methylalkohol dürften wohl, wie gesagt, auf eine chemische Umsetzung zurückzuführen sein.

### 3. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methodik.

Die Verwendung der vorstehend beschriebenen Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur des zur Zeit so aktuellen schweren Wassers ist wohl naheliegend, da hiefür die von F. EMICH<sup>55</sup> angeführten Gründe zutreffen, die den Chemiker zur Verwendung von Mikromethoden veranlassen können. Es sei gerade im vorliegenden Falle einerseits auf die schwierige Materialbeschaffung, die Kostbarkeit des Präparates, die Gefährlichkeit solcher Versuche mit größeren Substanzmengen wegen der mög-

<sup>55</sup> F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 1.

lichen Explosibilität und anderseits auf die einfache, rasche und gefahrlose Ausführung beim Arbeiten mit kleinen Stoffmengen hingewiesen, wobei die Substanz noch für weitere Versuche erhalten bleibt.

Leider steht mir zurzeit noch kein schweres Wasser zur Verfügung, so daß ich die Methodik, die sich von der bereits beschriebenen wesentlich unterscheidet, nur an durchgeföhrten Versuchen mit Leitfähigkeitswasser beschreiben kann.

Wegen der Angreifbarkeit des Glases wurde für diese Untersuchungen als Einschlußmaterial Quarzglas gewählt. Die Kapillaren wurden durch Ausziehen eines Quarzrohres von zirka 1.5 mm lichter Weite in der Sauerstoffgebläseflamme erhalten. Die Füllung erfolgte, wie unter III b beschrieben. Wegen der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz und Glas wurde der Halter der Versuchskapillare (Abb. 7) in geschmolzenes Silberchlorid getaucht und das in geeigneter Weise beschickte Röhrchen mittels einer Pinzette in das noch flüssige Silberchlorid gehalten. Beim Erstarren des letzteren erhält man eine sehr gute Verbindung.

Die Reinigung des zur Verwendung gelangten Wassers wurde nach OSTWALD-LUTHER<sup>56</sup> durch zweimalige Destillation, u. zw. das erstmal nach Zusatz von Schwefelsäure-Kaliumpermanganat und das Destillat hievon nach Zugabe von Barythhydrat, durchgeföhr.

Tabelle XI.

Versuch Nr.	Verschwinden des Meniskus	Wiederauftreten des Meniskus	Mittel	
			unkorrigiert	korrigiert
1	368.5	368.5		
2	368.5	368.5		
3	369.0	369.0		
4	368.5	369.0	368.8	374.6
5	368.5	368.8		
6	368.5	368.8		
7	368.5	369.0		
8	368.5	368.8		
9	368.5	369.0		
10	368.8	explodiert		

In den LANDOLT-BÖRNSTEINSCHEN Tabellen finden sich für die kritische Temperatur des Wassers die Werte:

358.1 NADEJDINE, 364.3 BATELLI, 365.0 CAILLETET und COLARDEAU, 374.0 HOHLBORN und BAUMANN, 374.2 SCHRÖER.

Vermutlich dürfte die Bestimmung der kritischen Temperatur

<sup>56</sup> OSTWALD-LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen, 4. Aufl., S. 533.

des schweren Wassers mit dieser Methode auf keine Schwierigkeiten stoßen.

#### IV. Zusammenfassung.

Es wird ein Heizblock beschrieben, mittels welchem sich die kritische Temperatur schnell und gefahrlos mit hinreichender Genauigkeit ermitteln läßt. Zur Beobachtung der kritischen Erscheinungen wurde ein Schlierenmikroskop verwendet, dessen Kontrurenempfindlichkeit das Arbeiten mit Substanzmengen von zirka 0.05—0.1 mg erlaubte, wobei die verwendeten Kapillaren eine lichte Weite von 0.1—0.05 mm, eine Wandstärke 0.03—0.05 mm und eine Länge von 5—8 mm hatten.

Für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch bewährte sich eine Zusammenstellung, die mit geringsten Mitteln — Becherglas, Rührer und Lupe — die Bestimmung der kritischen Temperatur ermöglichte. Hiefür eigneten sich Kapillaren mit einer lichten Weite von 0.3—0.5 mm, einer Wandstärke von 0.05—0.08 mm und einer Länge von 5—8 mm.

Die Füllung dieser Röhrchen mit Flüssigkeit oder verflüssigten Gasen wird beschrieben.

Die Eignung der Methode wurde an einer Reihe von Untersuchungen bewiesen, u. zw.:

1. Durch die Bestimmung der kritischen Temperatur von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Die von PRUD'HOMME aufgestellte Formel für Chlorderivate der Paraffinreihe wird an Hand des Versuchsmaterials überprüft und die kritische Temperatur des Methans zu 186.6° absolut errechnet. Sie steht in guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe von CARDOSO.

2. Die kritischen Temperaturen von *n*-Butan, *i*-Butan und technischem Butan wurden untersucht und hiebei beobachtet, daß es mit Hilfe der kritischen Temperatur auch möglich ist, die Identifizierung und den Reinheitsgrad eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffes festzustellen. Diese Methode könnte namentlich bei Substanzen, die arm an kennzeichnenden Merkmalen sind, Verwendung finden.

3. Die einfache und gefahrlose Handhabung der Apparatur ermöglichte die Untersuchung der kritischen Temperatur von Stoffpaaren, u. zw. des Systems Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff und Benzol-Toluol. Hiebei zeigt sich, daß z. B. die kritische Temperatur des Benzols durch 2% beigemengtes Toluol um 1° er-

höht wird, mithin zur Reinheitsprüfung herangezogen werden kann. Mit Hilfe der Formel von PAWLEWSKI lassen sich die kritischen Temperaturen der einzelnen Mischungen errechnen, deren Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien, die mir für eine mikrochemische Arbeit mittels zugeschmolzener Röhrchen eine Subvention aus dem SCHOLZ-Legat gewährte, sage ich hiefür ergebensten Dank.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. DR. A. DADIEU erlaube ich mir für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie das stets erwiesene Entgegenkommen in allen Belangen ergebenst zu danken.

#### Nachwort zur vorstehenden HARANDSCHEN Arbeit.

VON FRIEDRICH EMICH.

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Die Gründe, die mich veranlaßt haben, Herrn DR. HARAND zu dieser Arbeit zu ermuntern, sind von verschiedener Art. Teilweise sind sie wohl schon in der Abhandlung selbst angeführt, aber vielleicht sind doch einige Ergänzungen angebracht, z. B. um zu sagen, in welchen Richtungen mir eine Verfolgung des Gegenstandes aussichtsvoll erschien.

#### I.

Im allgemeinen darf daran erinnert werden, daß die Bestimmung von physikalischen Konstanten auch deshalb wichtig ist, weil sie schon öfter zu schönen Entdeckungen geführt hat, deren Bedeutung die der ursprünglich gestellten Aufgabe weit überragte; das bekannteste Schulbeispiel bildet die Auffindung der Edelgase.

Für die Mikrochemie verdienen als besondere Vorzüge der kritischen Temperatur hervorgehoben zu werden: die Unabhängigkeit vom Röhrchendurchmesser und damit von der Quantität der Substanz, d.h. die Bestimmungsmöglichkeit an *sehr kleinen Mengen*, also an Mengen, deren Grenzen lediglich durch die Manipulations- und Beobachtungsmöglichkeit gegeben sind; dann die Tatsache, daß das Verfahren praktisch verlustlos und gefahrlos arbeitet. Jede Probe stellt zugleich ein Belegpräparat von unbegrenzter Haltbarkeit dar, an der die Konstante jederzeit auch von anderen Personen neu festgestellt werden kann. Ob sich darüber hinaus noch theoretische Vorzüge der kritischen Temperatur als Naturkonstanten angeben lassen, mögen die hiezu berufenen Physiko-chemiker entscheiden.

In praktischer Hinsicht hat die kritische Temperatur natürlich den Nachteil, daß sie bei manchen Substanzen schon mit der beginnenden Zersetzung zusammenfällt oder sogar höher liegt. Wir kommen auf diesen Punkt noch unten zurück. Schließlich bedeutet die kritische Temperatur doch nur einen (freilich einen ausgezeichneten) Punkt der Siedekurve, deren Gesamtverlauf zur Kennzeichnung des Systems wenn auch praktisch kaum notwendig, so doch theoretisch sehr wünschenswert erscheint.

Im übrigen ist HARANDS Arbeit nur ein kleiner Teil des vor gerade fünfundzwanzig Jahren aufgestellten Programms, welches wesentlich lautete<sup>57</sup>: Die Mikrochemie müsse bestrebt sein, an kleinen Substanzmengen möglichst *sämtliche* Merkmale festzustellen, die für die Erkennung oder Bestimmung der Stoffe von Wichtigkeit sind oder sein können. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, daß hiebei *solche* Merkmale besonders nützlich sind, die sich, wie Masse, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Drehung der Polarisationsebene und andere, *zahlenmäßig* darstellen lassen. Obwohl nun die kritische Temperatur zweifellos zu diesen Merkmalen gehört, haben sich die Mikrochemiker doch nur in ganz vereinzelten Fällen (vgl. die Arbeit) mit ihr beschäftigt. Anscheinend hat man eine Scheu davor gehabt, mit Drucken von z. B. 50 Atmosphären auf dem gewöhnlichen Arbeitsplatz zu experimentieren. Und doch wissen wir schon seit längerer Zeit<sup>58</sup>, daß solche Arbeiten meist die Gefährlichkeit verlieren, wenn man die Versuche an *kleinen* Stoffmengen ausführt. Die HARANDSCHE Arbeit liefert hiefür neues Beweismaterial: bei rund 500 Versuchen versagten die kleinen Röhrchen nur zweimal, und auch in diesen zwei Fällen kam kein Materialschaden zustande, d. h. sie explodierten *neben* der Thermometerkugel, ohne sie zu beschädigen. Natürlich soll damit nicht gesagt sein, daß er unter allen Umständen nicht eintreten könne, da sich ja erstens explosive Stoffe individuell verschieden verhalten, und weil zweitens in solchen Fällen der „Zufall“ eine große Rolle spielt. (Man wird auch selbstverständlich die üblichen Vorsichtsmaßnahmen beobachten, namentlich das Auge mittels einer Brille schützen.)

## II.

Sollte sich die kritische Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen einbürgern, so wäre vor allem eine größere Zahl von

<sup>57</sup> Zusammenfassender Vortrag über Mikrochemie, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 10.

<sup>58</sup> RIESENFIELD und SCHWAB, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2088.

kritischen Temperaturen entsprechend *genau* festzulegen. Die bisherigen Bestimmungen lassen in dieser Hinsicht mehrfach zu wünschen übrig. Wo verlässliche Daten fehlen, wird man sich mit Parallel- und Vergleichsermittlungen behelfen, namentlich um eventuelle Apparatfehler auszuschalten. Auf die *korrigierten* Temperaturwerte (herausragender Faden) ist großes Gewicht zu legen; ebenso auf die Eichung des Thermometers. Wichtig ist natürlich auch, wie gesagt, die Frage, ob sich bei einer gegebenen Substanz in der Nähe der kritischen Temperatur schon Anfänge von Zersetzungerscheinungen einstellen. Um diese Frage zu beantworten, wird man wohl am besten die kritische Temperatur in ein und derselben Probe wiederholt bestimmen. Vielleicht kann man aber auch gelegentlich umgekehrt aus den Zersetzungerscheinungen ein Kriterium machen (s. u.).

Eine Anzahl von weiteren Fragen drängt sich auf, die mehr oder weniger leicht zu beantworten sein dürften, da nun ein einfaches, gefahrloses Verfahren vorliegt, das mit einem Minimum von Substanz arbeitet. So sollte unter anderem das Verhalten der *Lösungen* genauer untersucht werden. Weiters: Sind Molekulargewichtsbestimmungen (die ein Minimum von Substanz erfordern würden) in einfacher Weise möglich? Ist die kritische Temperatur zur Unterscheidung von Isotopen geeignet? Wie verhalten sich fluoreszierende Stoffe? Usw.

Ein nicht unwichtiger Fragenkomplex betrifft etwaige Verfeinerungen der Methodik. Daß das *Schlierenmikroskop* das Verschwinden des Meniskus leichter erkennen läßt, hat Herr HARAND schon näher ausgeführt. Weitere Verfeinerungen werden noch genauere Temperaturmessungen und möglichst vollständige Entfernung der Luft aus dem Röhrchen betreffen. Wir haben diesen Umständen bisher wenig Beachtung geschenkt, weil sie die Ergebnisse nicht erheblich beeinflussen und weil es sich uns in erster Linie um eine *bequeme Methode handelte, die ähnlich wie die Bestimmung des Schmelzpunktes bei der täglichen Laboratoriumsarbeit Verwendung finden kann*. Schließlich läuft ja wohl jede Methodik auf ein Kompromiß hinaus, wobei die Umständlichkeit des Verfahrens gegen die erforderliche Genauigkeit abzuwägen ist.

### III.

Aber nicht nur zur Ermittlung der kritischen Temperatur kann die Methode benutzt werden, sondern auch für viele andere

Versuche, bei denen kleine, zugeschmolzene Röhrchen verwendet werden. Vielleicht kann einfachheitshalber auf das mikrochemische Praktikum <sup>59</sup> verwiesen werden, woselbst derartige Versuche, z. B. das Umkristallisieren, angeführt sind. Meist ist es ökonomischer, bequemer und sicherer, im zugeschmolzenen Röhrchen zu arbeiten wie auf dem Objektträger. Daß unter Benützung der angegebenen Röhrchen jeder Student auf seinem Arbeitsplatz Gase verflüssigen und daran die kritische Temperatur feststellen kann, braucht kaum nochmals besonders betont zu werden. Aber auch andere Versuche, wie beispielsweise die Darstellung von Aminosäuren in kleinen Mengen u. a., könnten in Betracht kommen. Sicher kann der Praktikant auf diesem Wege vieles aus unmittelbarster Anschauung kennenlernen, was ihm sonst nur aus der Vorlesung oder aus dem Lehrbuch bekannt ist.

Erwähnt sei namentlich die Überführung eines Stoffes in einen anderen, der z. B. durch bessere Erkennungsreaktionen ausgezeichnet ist. Eine Prüfung auf die Einheitlichkeit einer Substanz wäre unter anderem an kleinen Proben möglich, indem man sie in ein Röhrchen einschließt, in welchem man eine Zeitlang ein *Temperaturgefälle* erzeugt. Dadurch wird im allgemeinen eine teilweise Trennung der Bestandteile erfolgen, welche Trennung sich z. B. durch *Schlierenbildung* erkennen lassen muß. Auch die Prüfung der Identität von zwei Reaktionen gehört hierher, wobei man das Eintreten irgendeiner Veränderung (Färbung, Gasentwicklung usw.) beobachtet und namentlich feststellt, ob sie in den zwei Proben gleichzeitig erfolgt, wenn sie z. B. nebeneinander in einem Bad oder Block erhitzt werden. Eine andere Frage beträfe die Veränderungen, die sich etwa beim Zusammenbringen von Lösungen (gasförmigen oder flüssigen) einstellen, die unter hohem Druck stehen, oder weiters die Behandlung schwer löslicher Stoffe oder Stoffgemische mit einem Lösungsmittel, um z. B. schöne (Mikro-)Kristalle zu erhalten. Zu versuchen wäre u. a., ob die L. KOFLERSCHE Mikroschmelzpunktsanordnung eine bequeme Ermittlung der kritischen Temperatur ermöglicht; die Anbringung passender Blenden zwecks Umwandlung des gewöhnlichen Mikroskopes in ein Schlierenmikroskop würde keine Schwierigkeiten bereiten.

Da ich möglicherweise nicht in die Lage kommen werde, den angedeuteten Fragen näherzutreten, würde es mich freuen, wenn sich jüngere Fachgenossen des reizvollen Gebietes annehmen wollten.

<sup>59</sup> München 1931.

# Studien zum Ramaneffekt

## XXXVIII.<sup>1</sup> Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Isomere Paraffinderivate V)

Von

**K. W. F. KOHLRAUSCH**

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

**F. KÖPPL**

Aus dem physikalischen Institut der technisch-montanistischen Hochschule  
Graz-Leoben

(Mit 4 Textfiguren)

(Eingelangt am 7. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1934)

Wir ergänzen die unter dem Untertitel „isomere Paraffinderivate“ veröffentlichten Ramanuntersuchungen<sup>2, 3, 4, 5</sup>, die im wesentlichen Erfahrungsmaterial zum Problem der „freien Drehbarkeit“<sup>6</sup> bereitstellen, durch die Mitteilung der Versuchsergebnisse (Zahlentabellen und sonstige nähere Angaben im Anhang) an folgenden Gruppen von Substanzen: a) *n*-Butylalkohol, *n*-Butylamin, Äthylenglykol, Äthylendiamin, *n*-Hexyljodid; bei den ersten dieser Substanzen hatten wir den Verdacht, daß die bisher untersuchten Proben (Literatur siehe Anhang) nicht isomerenfrei gewesen seien; der Verdacht erwies sich als unbegründet. Das Spektrum der zweiten Substanz war zur Zeit unserer Aufnahme (November 1933) noch unbekannt; mittlerweile hat BAILEY eine Messung veröffentlicht. Für die dritte und vierte Substanz liegen zwar Beobachtungen vor, doch schienen sie uns verbesserungsbedürftig. Die fünfte Substanz wurde noch nicht bearbeitet. b) Drei

<sup>1</sup> Mitteilung XXXVII: K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. phys. Chem. (B) im Druck.

<sup>2</sup> Mitteilung XIX: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 369, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 267.

<sup>3</sup> Mitteilung XXI: K. W. F. KOHLRAUSCH, H. KOPPER und R. SEKA, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 397, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 465.

<sup>4</sup> Mitteilung XXII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 409, bzw. Wiener Ber. 141, 1932, S. 777.

<sup>5</sup> Mitteilung XXVIII: K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 255, bzw. Wiener Ber. 142, 1933, S. 465.

<sup>6</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. (B) 18, 1932, S. 61; 20, 1932, S. 217.

isomere Amylchloride, nämlich das primäre  $\beta$ -Methyl-*n*-butylchlorid und je ein symmetrisch und asymmetrisch verzweigtes sekundäres Amylchlorid; diese Beobachtungen, zusammengenommen mit denen von RANK<sup>7</sup> an Tetramethylmethanchlorid, bilden eine wichtige Ergänzung der Spektren von Monochlorparaffinen. c) Sieben Alkylidenchloride  $R \cdot CHCl_2$ ; drei dieser Substanzen wurden schon von PESTEMER, jedoch nur im ungefilterten Licht, untersucht. d) 1, 1, 1- und 1, 1, 2-Trichloräthan, die einzigen Chlorderivate des Äthans, deren Schwingungsspektren unbekannt waren, sowie Dichlorbrommethan, an welchem schon von BONINO-BRÜLL, aber ebenfalls nur im ungefilterten Licht, beobachtet wurde. Von den mitgeteilten 18 Ramanspektren sind demnach 8 Wiederholungen.

#### Diskussion der Ergebnisse.

A. *Moleküle der Form  $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ .* Wir haben bereits mehrfach<sup>6, 8</sup> darauf verwiesen, daß sich die Schwingungsspektren von *n*-Butan und 1, 2-Dichloräthan nur durch eine einzige Molekülform nicht erklären lassen, da in dem für die Kettenfrequenzen zuständigen Frequenzbereich ( $\Delta\nu < 1200$ ) zu viel Linien auftreten. In Fig. 1 werden die Spektren von fünf solchen Substanzen der Form  $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$  einander gegenübergestellt.

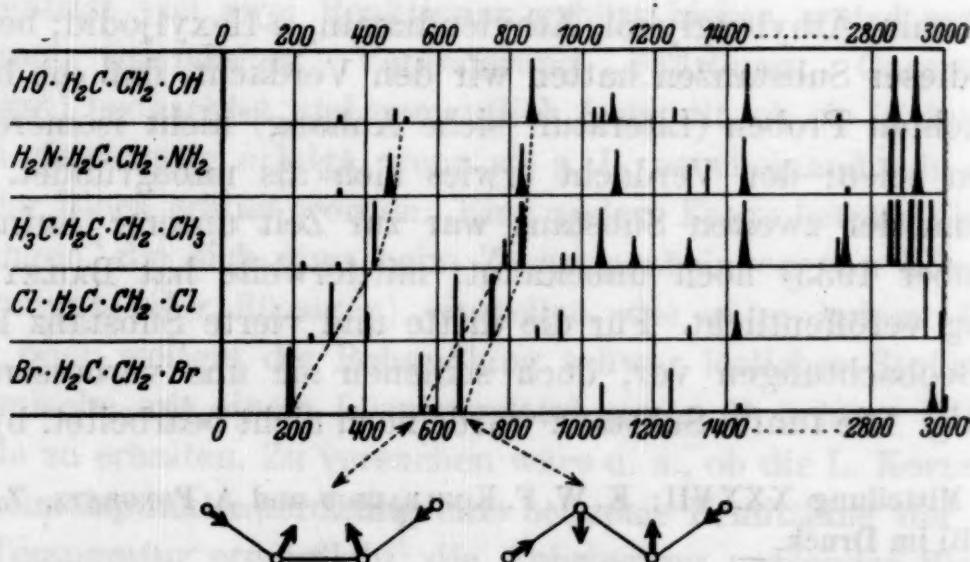


Fig. 1. Schwingungsspektren von Körpern  $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ .

Eine genäherte Berechnung des Butanspektrums durch F. LECHNER (vgl. Lit. 8) hat es wahrscheinlich gemacht, daß die Linien bei 780 und 830 zu den in Fig. 1 unterhalb eingezeichneten

<sup>7</sup> D. H. RANK, J. chim. Phys. 1, 1933, S. 572.

<sup>8</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. phys. Chem. (B) 26, 1934, S. 209.

symmetrischen Schwingungsformen des „geschlossenen“ und „offenen“ Butans gehören, die durch gleichzeitiges Zusammenpressen aller Valenzfedern angeregt werden könnten. Der Vergleich des Butanspektrums hinsichtlich Lage und Intensität der Linien mit den Spektren der anderen Körper lässt die durch strichlierte Linien angedeutete Zusammengehörigkeit vermuten. Ist diese Vermutung richtig, dann wäre die Beantwortung der folgenden Fragen von Interesse: 1. Warum tritt für  $X = OH$  und  $X = NH_2$  keine oder nur eine geringe Aufspaltung (Linienverbreiterung!) ein, während sich die beiden fraglichen Frequenzen gegen  $X = Br$  zu immer weiter voneinander entfernen? 2. Warum ist in den Körpern  $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$  mit  $X = SH, Cl, Br, J$  (vgl. etwa in Fig. 2 die Lage der Frequenzen  $\omega_2$  und  $\omega_6$ ) die zur offenen Form gehörige Valenzfrequenz  $\omega_2$  der C . X-Bindung tiefer als die zur geschlossenen Form gehörige ( $\omega_6$ ), während es hier umgekehrt

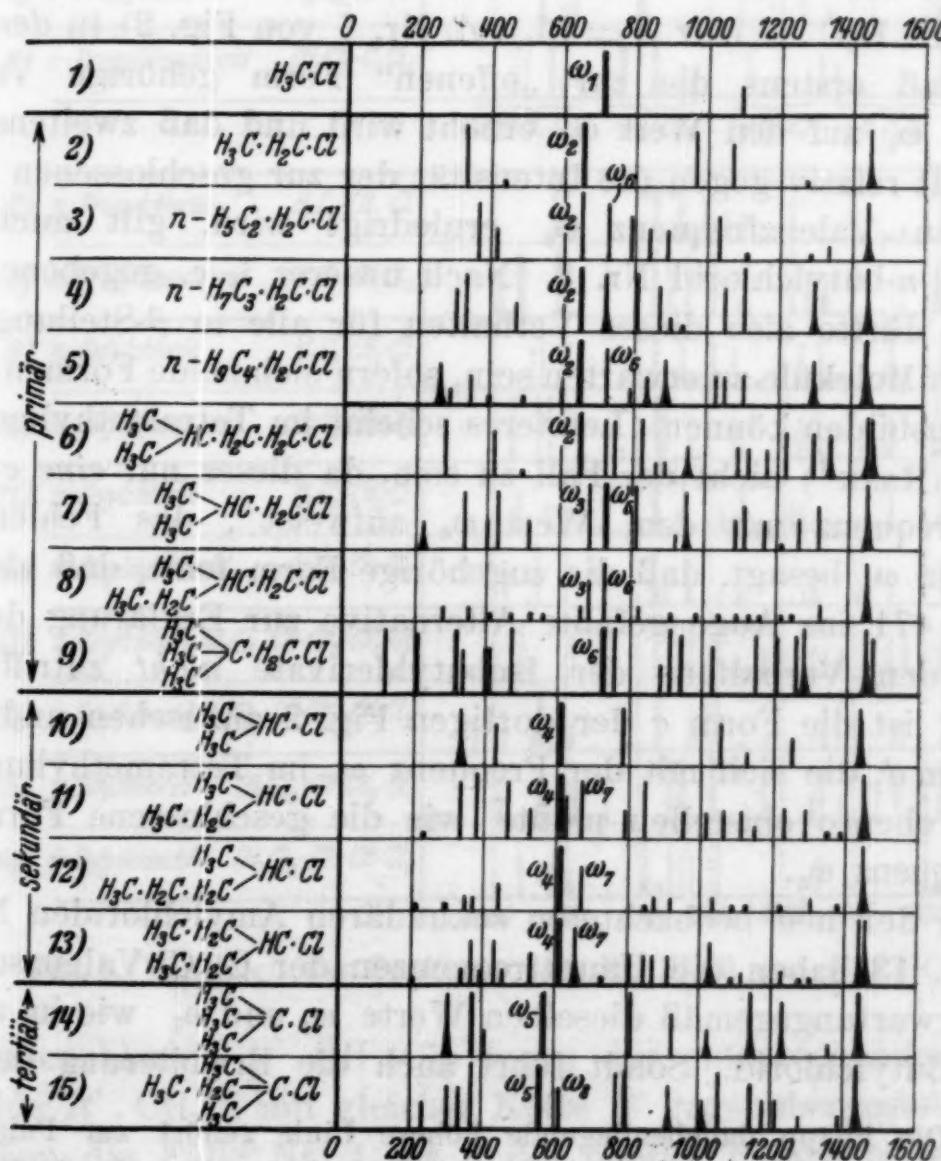


Fig. 2. Schwingungsspektren der verzweigten Chlorparaffine  $R \cdot Cl$ .

ist? — Wir sind im Begriffe, das zur Beantwortung dieser Fragen nötige Erfahrungsmaterial durch systematische Untersuchung der Körper  $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot Y$  bereitzustellen.

**B. Monochlorparaffine  $R \cdot Cl$  mit verzweigter Seitenkette.** In Fig. 2 sind unter Nr. 6 bis Nr. 15 die bisher bekannten Spektren von Monochlorparaffinen mit verzweigter Seitenkette im Frequenzbereich unter  $1500 \text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt; neu sind Nr. 8, 9, 12, 13; des Vergleiches halber sind aus Fig. 4 von Mitteilung XXVIII<sup>5</sup> die Spektren Nr. 1 bis 5 an unverzweigten Chlorparaffinen übernommen worden. Die für die C. Cl-Bindung charakteristischen Valenzfrequenzen, die nicht zum Spektrum der Kette  $R$  gehören, sind so wie in Fig. 2 von Mitteilung XXXVIII je nach ihrer Lage mit  $\omega_1$  bis  $\omega_8$  bezeichnet.

Anknüpfend an die im Abschnitte B der zitierten Arbeit abgeführte Diskussion des Verhaltens dieser „Chlorfrequenzen“, bemerken wir: Die Ausnahmsstellung der Isobutylderivate  $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot X$  (für  $X = Cl$ , vgl. Nr. 7 von Fig. 2) in der Hinsicht, daß erstens die zur „offenen“ Form gehörige Valenzfrequenz  $\omega_2$  auf den Wert  $\omega_3$  erhöht wird und daß zweitens ihre Intensität relativ gegen die Intensität der zur geschlossenen Form gehörigen Valenzfrequenz  $\omega_6$  erniedrigt wird, gilt auch für  $\beta$ -Methyl-*n*-butylchlorid Nr. 8. Nach unserer l. c. gegebenen Erklärung dürfte also dieses Verhalten für alle in  $\beta$ -Stellung verzweigten Moleküle zu erwarten sein, sofern sich beide Formen überhaupt ausbilden können. Letzteres scheint im Tetramethylmethan-chlorid (RANK<sup>7</sup>) nicht der Fall zu sein, da dieses nur *eine einzige* C. Cl-Frequenz mit dem Wert  $\omega_6$  aufweist<sup>8</sup>; das Fehlen der Frequenz  $\omega_3$  besagt, daß die zugehörige Form fehlt, daß also die l. c. S. 471 ins Auge gefaßte Alternative zur Erklärung des abweichenden Verhaltens der Isobutylderivate *nicht* zutrifft: als „offene“ ist die Form *c* der dortigen Fig. 2 anzusehen und nicht die Form *d*, die sich mit der Frequenz  $\omega_3$  im Tetramethylmethan-chlorid ebenso einstellen müßte wie die geschlossene Form mit der Frequenz  $\omega_6$ .

In den neu beobachteten sekundären Amylchloriden Nr. 12 und Nr. 13 haben die Hauptfrequenzen der C. Cl-Valenzschwingung erwartungsgemäß dieselben Werte  $\omega_4$  und  $\omega_7$  wie im sekundären Butylchlorid. Somit führt auch die Erweiterung des bis-

<sup>5</sup> Die knapp danebenliegende höhere Linie gehört zur Pulsations-schwingung der Kette, also im nicht substituierten Paraffin  $C(CH_3)_4$  zur totalsymmetrischen Schwingung.

herigen Erfahrungsmaterials zu keinerlei Widersprüchen mit der Annahme, daß die mit  $\omega_1$  bis  $\omega_8$  bezeichneten Frequenzen tatsächlich zu Valenzschwingungen der C . X-Bindung gehören und daß die auftretenden Verdoppelungen auf Betätigung der freien Drehbarkeit und auf Ausbildung von mindestens zwei *verschiedenen und stabilen* Molekülformen zurückzuführen sind.

C. Die C . Cl - Valenzfrequenzen der Alkylidenchloride  $R' . CH . Cl_2$ . In Fig. 3 sind die Spektren der bis jetzt bekannten

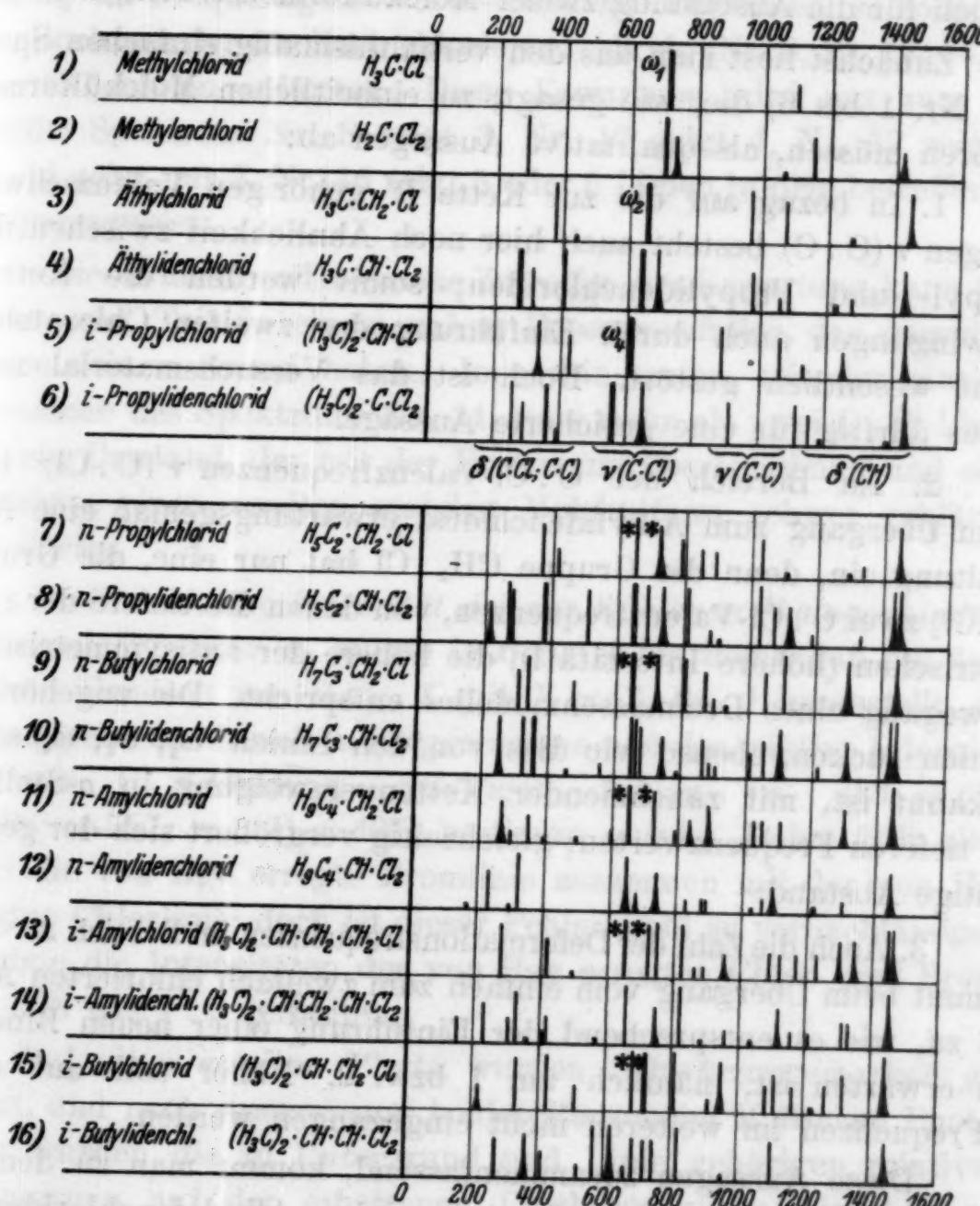


Fig. 3. Vergleich der Spektren von  $R' . CH_2Cl$  und  $R' . CHCl_2$ .

Alkylidenchloride  $R' . CH . Cl_2$  denen der entsprechenden Alkylchloride  $R' . CH_2Cl$  mit gleicher Kette  $R'$  gegenübergestellt; dabei betreffen die Fälle Nr. 1 bis 6 des oberen Figurenfeldes solche Molekülformen, bei denen die Drehbarkeit um die zur chlorierten

Methylgruppe benachbarte C . C-Bindung keine Formänderung bewirken kann, so daß in den Alkylchloriden nur die *einfachen* C . Cl-Frequenzen  $\omega_1$  bzw.  $\omega_2$  bzw.  $\omega_4$  auftreten. Das untere Feld der Figur vereinigt solche Moleküle, bei denen die Drehbarkeit zu neuen Formen führen kann, so daß in den Alkylchloriden die bekannte Verdoppelung der C . Cl-Linien entsteht. Es war die Frage zu beantworten, ob auch die Spektren der Alkylidenchloride in dem nicht zu CH-Schwingungen gehörigen Frequenzbereich Anzeichen für die Ausbildung zweier Molekülformen erkennen lassen.

Zunächst liest man aus den verhältnismäßig einfachen Spektren Nr. 1 bis 6, die, wie gesagt, zu einheitlichen Molekülformen gehören müssen, als qualitative Aussagen ab:

1. In bezug auf die zur Kette  $R'$  gehörigen Valenzschwingungen  $\nu$  (C . C) besteht auch hier noch Ähnlichkeit zwischen den Propyl- und Propylidenchloriden; somit werden die Ketten- schwingungen auch durch Einführung des zweiten Chloratoms nicht wesentlich gestört. Doch ist das Versuchsmaterial noch etwas dürftig für eine gesicherte Aussage.

2. Im Bereich der C . Cl-Valenzfrequenzen  $\nu$  (C . Cl) tritt beim Übergang zum Alkylidenchlorid erwartungsgemäß eine Aufspaltung ein, denn die Gruppe  $CH_2 . Cl$  hat nur eine, die Gruppe  $CHCl_2$  zwei C . Cl-Valenzfrequenzen, von denen die tiefere der symmetrischen (höhere Intensität!), die höhere der antisymmetrischen Bewegung eines Dreimassenmodells entspricht. Die zugehörigen Linien rücken, ebenso wie dies von den Linien  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_4$  schon bekannt ist, mit zunehmender Kettenverzweigung in  $\alpha$ -Stellung zu tieferen Frequenzwerten; gleichzeitig vergrößert sich der gegenseitige Abstand.

3. Auch die Zahl der Deformationsfrequenzen im Bereich  $\Delta\nu < 500$  nimmt beim Übergang vom einfach zum zweifach chlorierten Alkyl so zu, wie es entsprechend der Einführung einer neuen Bindung zu erwarten ist, nämlich um 1 bzw. 2. Näher soll auf diese  $\delta$ -Frequenzen im weiteren nicht eingegangen werden.

Diese Aussagen zusammenfassend, kommt man zu dem Ergebnis, daß auch in den bisher behandelten Alkylidenchloriden das Spektrum ebenso wie in den Alkylchloriden als eine in erster Näherung ungestörte Überlagerung des Kettenpektrums und des zur  $CHCl_2$ -Gruppe gehörigen Spektrums angesehen werden kann.

Wird diese Erfahrung auf die Spektren der unteren Figurenhälften übertragen, so ist zu erwarten: 1. Daß sich beim Übergang

vom einfach zum zweifach chlorierten Alkyl die Kettenpektren nicht merklich ändern; in der Tat ist wieder im Frequenzbereich 770—1100, in welchem bei längeren Ketten die Kettenschwingungen zu suchen sind<sup>8</sup>, eine ausgesprochene Ähnlichkeit, insbesondere in der Lage der Hauptlinien, zu bemerken. 2. Daß die Zahl der C. Cl-Valenzfrequenzen ebenso wie im oberen Feld verdoppelt wird; da aber hier schon die einfach chlorierten Alkyle wegen des Effektes der Drehbarkeit zwei C. Cl-Frequenzen  $\omega_2$  (bzw.  $\omega_3$ ) und  $\omega_8$  im Frequenzgebiet 600—800  $cm^{-1}$  aufweisen, so sollten in den Spektren der zweifach chlorierten Alkyle (Nr. 8, 10, 12, 14, 16) vier CCl-Linien auftreten. Diese Erwartung wird nur zum Teil erfüllt: Spektrum Nr. 8 zeigt 3, Nr. 10 zeigt 4, Nr. 12 zeigt 3, Nr. 14 zeigt nur 2, Nr. 16 zeigt 5 oder 6 Linien in dem betreffenden Frequenzgebiet.

Dieses nicht vollkommene Zutreffen der Erwartung kann vielleicht zum Teil in einem nahen Zusammenfallen der gesuchten Linien seinen Grund haben. Immerhin treten, mit der einzigen Ausnahme des Spektrums Nr. 14, stets mehr als zwei C. Cl-Linien auf, ein Umstand, der mit der Erwartung übereinstimmt und ohne Annahme einer zweiten stabilen Molekülform schwer erklärbar sein dürfte.

*D. Die relative Intensität der zur Kohlenstoffhalogenbindung gehörigen Frequenz  $\omega_2$*  wurde in der Art bestimmt, daß ein äquimolares Gemisch von  $H_5C_2 \cdot X$  mit  $X = Cl, Br, J$  hergestellt, das Ramanpektrum desselben aufgenommen und die relative Intensität der zur C. X-Bindung gehörigen Linien [ $\omega_2$  (Cl) = 655,  $\omega_2$  (Br) = 557,  $\omega_2$  (J) = 497] bestimmt wurde. Dabei fällt allerdings die von Hge erregte Bromlinie zusammen mit der von Hgg erregten Chlorlinie; doch ist dieser Fehler wohl zu vernachlässigen, da schon die Intensitäten der von Hge erregten Chlor- und Bromlinie sich wie 1 : 2 verhalten.

Auf einer zweiten Platte wurden Schwärzungsmarken gedruckt, und nach Ausmessung beider Platten im Mollschen Photometer wurden die zu Untergrund und Linie gehörigen relativen Lichtmengen auf der erhaltenen Gradationskurve direkt abgegriffen. Es ergab sich so:

$$J(Cl) : J(Br) : J(J) = 1 : 1.9 : 4.5.$$

Führt man diesen bei völlig gleicher Belichtung erhaltenen Intensitätsunterschied allein auf den Unterschied in den Elektroneneigenfrequenzen der betreffenden Bindungen zurück, dann

wäre nach einer Näherungsformel (S. R. E. p. 286) die Verschiedenheit des Ausdruckes

$$\left( \frac{v_a}{v_a^2 - v_0^2} \right)^2$$

maßgebend. Nach HERZBERG-SCHEIBE<sup>10</sup> tritt in den dampfförmigen Methylhalogeniden das Maximum der ersten längstwelligen Absorptionsbande auf bei etwa:

$$\text{Cl} : 58.000 \text{ cm}^{-1}; \text{Br} : 50.000 \text{ cm}^{-1}; \text{J} : 39.000 \text{ cm}^{-1}.$$

Setzt man diese Werte für  $v_a$  und den Wert 22.940 für  $v_0$  (Hg) ein, so wäre nach obigem Ausdruck ein Intensitätsverhältnis zu erwarten:

$$J(\text{Cl}) : J(\text{Br}) : J(\text{J}) = 1 : 1.6 : 3.9.$$

Damit würde der beobachtete Intensitätsgang seine ungefähre zahlenmäßige Erklärung finden. Als wesentlich ist nun hinzuzusetzen, daß diese relative Intensitätssteigerung von Chlor nach Brom nach Jod nach allen bisher gemachten Erfahrungen sich sowohl bei den Linien mit den Frequenzen  $\omega_1$  bis  $\omega_5$  (vgl. z. B. Fig. 2) als auch bei den Linien  $\omega_6$  bis  $\omega_8$  bemerkbar macht; eine neuerliche Stütze dafür, daß auch die letzteren als zur C. X-Bindung gehörig aufgefaßt werden dürfen.

**E. Der spektrale Übergang von  $\text{CCl}_4$  nach  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ .** Durch die Messung der Spektren von Tetramethylmethan<sup>11, 12</sup> und Methylchloroform (Anhang) ist es nun möglich, die spektrale Änderung zu verfolgen, die der schrittweise Ersatz von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff durch Methylgruppen zur Folge hat. Dies ist graphisch in Fig. 4 in ähnlicher Art durchgeführt, wie dies zum erstenmal von LANGSETH<sup>13</sup> an dem anderen bisher bekannten Beispiel ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CCl}_4$ ) gezeigt wurde.

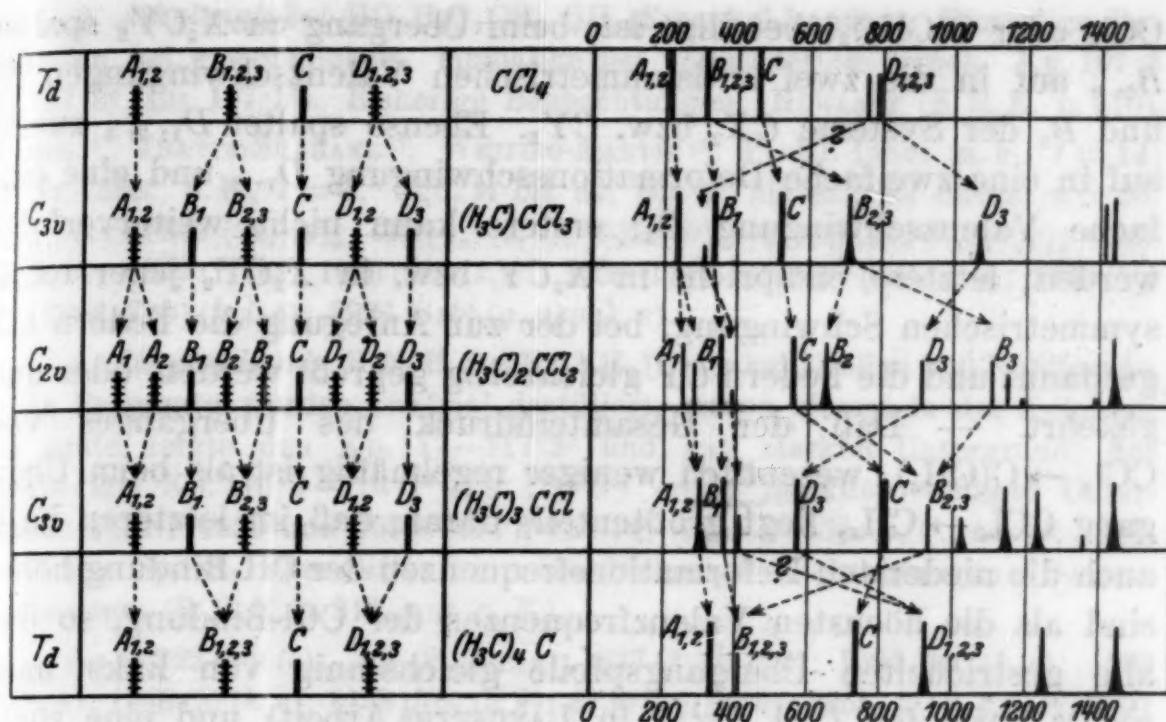
Die erste Kolonne gibt die Symmetriegruppe an, die dem Molekül der betreffenden Zeile zukommt. Die zweite Kolonne enthält die Zahl der zu erwartenden Linien, ihren Polarisationszustand (quergestrichelt bedeutet Depolarisation), die Entartung der Schwingung ( $B_{1, 2, 3}$  entspricht einer dreifach,  $B_{2, 3}$  einer zweifach,  $B_3$  einer nicht entarteten Schwingung) und die Art der Auf-

<sup>10</sup> G. HERZBERG und G. SCHEIBE, Z. phys. Chem. (B) 7, 1930, S. 390.

<sup>11</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und D. BARNÉS, Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. 30, 1932, S. 733.

<sup>12</sup> D. H. RANK, vgl. Fußnote 7.

<sup>13</sup> A. LANGSETH, Ztschr. Physik 72, 1931, S. 350.

Fig. 4. Der spektrale Übergang  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_4$ .

spaltung beim Übergang zu anderen Symmetrieverhältnissen. Kolonne 3 gibt die Strukturformel des Moleküls, woran sich im letzten Feld das Schwingungsspektrum anschließt. Da bei der weiteren Behandlung die Methylgruppe stets als einheitlich schwingende Masse aufgefaßt wird, so sind die nicht gezeichneten CH-Valenzfrequenzen und die im Gebiete 1100—1500 liegenden CH-Deformationsfrequenzen zunächst ohne Interesse.

Zur Erleichterung der Übersicht ist die Buchstabenbezeichnung im schematischen und im beobachteten Spektrum die gleiche. Die Zuordnung im letzteren Fall erfolgte *nicht* nach Polarisations-eigenschaften, die mit Ausnahme von  $\text{CCl}_4$  noch nicht beobachtet wurden, sondern nach der zur betreffenden Linie gehörigen Schwingungsform, die ihrerseits teils durch Symmetriever-  
legungen, teils durch Vergleich mit Molekülen analoger Bauart angenähert bestimmt wurde; vielleicht wird diese Zuordnung Kor-  
rekturen erfahren müssen, wenn einmal die Polarisationsverhältnisse — diesbezügliche Versuche sind hier im Gange — bestimmt sein werden.

Es gehört z. B. die Linie *C* zur totalsymmetrischen Pulsations-  
schwingung, bei der zur Anregung alle Valenzfedern gleichzeitig  
gespannt werden. Die Linie  $B_{1,2,3}$  in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  spaltet in  
 $(\text{H}_3\text{C})\text{CCl}_3$  oder  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}\cdot\text{Cl}$  auf in eine einfache symmetrische De-  
formationsschwingung  $B_1$  und in eine zweifache Valenzschwin-  
gung  $B_{2,3}$ , an der im wesentlichen nur die Pyramide  $\text{CX}_3$  [also

$\text{CCl}_3$  oder  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ] beteiligt ist; beim Übergang zu  $\text{X}_2\text{CY}_2$  spaltet  $B_{2,3}$  auf in die zwei antisymmetrischen Valenzschwingungen  $B_2$  und  $B_3$  der Systeme  $\text{CX}_2$  bzw.  $\text{CY}_2$ . Ebenso spaltet  $D_{1,2,3}$  zuerst auf in eine zweifache Deformationsschwingung  $D_{1,2}$  und eine einfache Valenzschwingung  $D_3$ ; erstere kann nicht weiterverfolgt werden; letztere entspricht in  $\text{X}_3\text{CY}$  bzw. in  $\text{X}_2\text{CY}_2$  jener totalsymmetrischen Schwingung, bei der zur Anregung die Federn  $\text{CX}$  gespannt und die Federn  $\text{CY}$  gleichzeitig gepreßt werden oder umgekehrt. — Daß der Gesamteindruck des Überganges von  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_4$  wesentlich weniger regelmäßig ist als beim Übergang  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_4$ , liegt größtenteils daran, daß im letzteren Falle auch die niedersten Deformationsfrequenzen der CH-Bindung höher sind als die höchsten Valenzfrequenzen der  $\text{CCl}$ -Bindung, so daß alle gestrichelten Übergangspfeile gleichsinnig von links nach rechts verlaufen (vgl. Fig. 7 in LANGSETH's Arbeit) und eine rückläufige Bewegung nicht vorkommt; daher ist auch das Überkreuzen der Pfeile viel seltener.

### Anhang.

1. *n-Butylalkohol*  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH}$  (Kahlbaum, reinst). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $117\cdot3^\circ$  (Lit.  $116\cdot8^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: TRUMPY BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN (nur o. F.) (S. R. E. p. 310), WOOD-COLLINS<sup>14</sup>; Pl.-Nr. 1154: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1155: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 55$ .

$\Delta\nu = 349 (1/2) (e); 394 (3) (k, \pm e, c); 445 (1/2) (k, e); 488 (0) (e); 506 (0) (k, e); 810 (1) (k, e); 826 (4) (k, e); 845 (0) (k, e, c); 881 (1/2) (k, e); 900 (1/2) (k, e); 958 (2b) (k, e); 1029 (1) (k, e); 1067 (2b) (k, e); 1110 (1) (k, e); 1252 (0) (k, e); 1295 (3) (k, e); 1447 (5b) (k, f, e); 1475 (2) (k, e); 2720 (1) (k); 2872 (12b) (k, i, e); 2905 (10) (q, k, e); 2933 (9) (q, o, k, i, e); 2962 (7b) (q, p, k, i, e).$

Das Ergebnis ist im wesentlichen identisch mit den Angaben von WOOD-COLLINS.

2. *n-Butylamin*  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_2$  (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.  $76\cdot6-76\cdot8^\circ$  (Lit.  $76^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: BAYLEY<sup>15</sup>. Pl.-Nr. 1171: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1174: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. s., Sp. m.;  $n = 46$ .

$\Delta\nu = 348 (2) (k, e); 394 (4) (e, c); 432 (1) (e); 476 (1b) (e); 584 (1/2) (e); 794 (3b) (k, e); 840 (2) (e); 867 (1/2) (e); 894 (3) (e); 946 (1) (k, e); 1044 (3b) (k, e); 1083 (3) (k, e); 1110 (1) (k, e); 1183 (0) (e); 1297 (5) (k, e); 1440 (5b) (k, e); 1460 (3) (k, e); 2727 (3b) (k); 2867 (8b) (k, e); 2903 (10) (q, e, k); 2932 (8) (q, k, i, e); 2961 (7) (q, p, k, i); 3319 (4b) (q, k); 3371 (3b) (q, p, k).$

Die Unterschiede gegenüber den Angaben von BAYLEY sind gering.

<sup>14</sup> R. W. WOOD und G. COLLINS, Physical Rev. 42, 1932, S. 386.

<sup>15</sup> P. L. BAYLEY, Physical Rev. 44, 1933, S. 510.

3. *Athylenglykol* HO.H<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.OH (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei gewöhnlichem, einmalige bei verminderterem Druck. Kp. 197·3 bis 197·8° (Lit. 197·5°). Bisherige Beobachtungen: HOWLETT (S. R. E. p. 310), MORRIS<sup>16</sup>, THATTE-SHAHANE<sup>17</sup>, WHITING-MARTIN<sup>18</sup>. Pl.-Nr. 1552: m. F., *t* = 14; Pl.-Nr. 1553: o. F., *t* = 9; Ugd. s. bis m., Sp. m. bis st. und diffus; *n* = 26.

$\Delta\nu = 342$  (00) (e); 478 (1/2) (e, c); 512 (00) (e); 862 (5b) (k, f, e, c); 1033 (1) (k, e); 1059 (1) (e); 1086 (2b) (k, e); 1258 (1) (k, e); 1457 (4b) (k, e); 2709 (1/2) (k); 2866 (7sb) (k, i, e); 2926 (8sb) (q, p, o, k, e).

4. *Athylendiamin* H<sub>2</sub>N.H<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub> (Fraenkel-Landau und Kahlbaum). Beide Präparate wurden zweimal destilliert, davon einmal in der Kolonne; das erste zeigte den Kp. 117—117·3° und gab starken Untergrund; das zweite mit Kp. 116·4—116·7° (Lit. 116·5°) ergab merklich weniger Untergrund. Pl.-Nr. 1550 und 1556: m. F., *t* = 14; Pl.-Nr. 1555: o. F., *t* = 9; Ugd. s. bis m., Sp. st., aber diffus; *n* = 35. Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S. R. E. p. 312, nur o. F.).

$\Delta\nu = 322$  (00) (e); 468 (2) (f, e, c); 837 (3) (k, e, c); 1092 (3b) (k, e); 1299 (2) (k, e); 1346 (2) (k, e); 1453 (5b) (k, e); 2730 (1/2) (p, k); 2855 (7) (q, k, i, e); 2891 (6) (k); 2928 (7b) (q, o, k, i, e); 3296 (7b) (q, k, e); 3362 (5b) (q, p, o, k, e).

5. *n-Hexyljodid* C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.J (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei verminderterem Druck. Kp.<sub>13</sub> 60·0—60·5°; Kp. 179·7—180·8° (Lit. 179°). Die Substanz ist in dicker Schicht schwach rotbraun. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1173: m. F., *t* = 14; einmaliger Substanzwechsel. Ugd. s. s., Sp. s.; *n* = 22. Ergebnis unvollständig.

$\Delta\nu = 178$  (1) (e, c); 228 (1b) (e, c); 316 (0) (e); 474 (1) (e, c); 504 (6) (e, c); 594 (5) (e, c); 717 (00) (e); 782 (00) (e); 842 (00) (e); 944 (0) (e); 1036 (0) (e); 1061 (0) (e); 1167 (2) (e); 1213 (1) (e); 1241 (0) (e); 1285 (1) (e); 1435 (2b) (e).

6.  $\beta$ -*Methyl-n-Butylchlorid* Cl.H<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub><sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Herstellung aus dem entsprechenden Alkohol nach der Thionylchloridmethode (DARZENS, C. R. 152, 1911, S. 1314). Reinigung durch dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 99·5—100·5° (Lit. 96—99°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1032: m. F., *t* = 14; Pl.-Nr. 1033: o. F., *t* = 9 $\frac{1}{2}$ . Ugd. s. s., Sp. schwach und unterexponiert; *n* = 52.

$\Delta\nu = 283$  (1) (e); 350 (1) (k, e, c); 416 (1/2) (e, c); 470 (0) (e, c); 526 (0) (e, c); 555 (0) (e, c); 662 (1) (k, e, c); 680 (3) (k, f, e); 726 (4) (k, e); 763 (0) (e); 821 (1) (k, e); 916 (1/2) (e); 980 (00) (k, e); 1038 (1/2) (k, e); 1097 (0) (k, e); 1124 (00) (k, e); 1152 (00) (e); 1210 (0) (k, e); 1242 (00) (e); 1345 (1/2) (k, e); 1454 (4b) (k, e); 2733 (1) (k); 2878 (8sb) (p, k, i, e); 2931 (9) (q, k, i); 2965 (9b) (q, p, k, i, e).

7. *Sekundäres Amylchlorid* 2, Cl.HC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Herstellung aus  $\alpha$ -Methyl-*n*-Butylalkohol (Fraenkel-Landau) und Chlorwasserstoff in der Bombe bei 100—110°. Reinigung durch zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 95·9

<sup>16</sup> C. S. MORRIS, Physical Rev. 38, 1931, S. 141.

<sup>17</sup> N. V. THATTE und S. M. SHAHANE, Ind. Journ. of Phys. 6, 1931, S. 155.

<sup>18</sup> R. E. WHITING und W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Canada 25, 1931, S. 87.

bis  $96\cdot6^\circ$  (Lit.  $103-105^\circ$ !). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1023: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1024, o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 52$  (2).

$\Delta\nu = 203(0)(e); 288(1\frac{1}{2})(e); 347(1)(e); 376(1)(e, c); 440(2)(\pm e, f, c, + b); 616(7)(k, f, \pm e, c); 670(3)(k, e); 849(1\frac{1}{2})(k, e, c); 874(1)(k, e); 918(1)(e); 1034(1)(k, e); 1092(0)(k, e); 1124(0)(k, e); 1221(1\frac{1}{2})(k, e); 1306(1)(k, e); 1386(00)(k, e); 1450(6b)(k, e); 2877(8)(p, k, e); 2929(12b)(q, k, i, e); 2975(7b)(q, p, o, k, e); 3035(0)(k).$

8. *Sekundäres Amylchlorid* 3, Cl.HC $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . Herstellung aus Diäthylkarbinol nach der Thionylchloridmethode. Reinigung durch viermalige Destillation. Kp.  $94\cdot4-95\cdot4^\circ$  (Lit.  $103-105^\circ$ , unsicher). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1430 bzw. 1444: m. F.,  $t = 14$  bzw. 22; Pl.-Nr. 1431 bzw. 1445: o. F.,  $t = 9$  bzw. 12; Ugd. s. bis m., Sp. st.;  $n = 69$ .

$\Delta\nu = 200(1\frac{1}{2})(e, c); 339(1)(e); 364(3)(\pm e, c); 393(1)(k, e); 428(3)(k, \pm e, c); 453(1)(k, e); 530(2)(k, e, c); 608(7b)(k, i, f, \pm e, c); 656(4b)(k, e); 723(0)(k, e); 806(2)(k, e); 846(2)(k, e); 870(2)(k, e); 916(2)(k, e); 1029(3b)(k, e); 1084(0)(k, e); 1114(1)(k, e); 1226(1)(k, e); 1273(1\frac{1}{2})(k, e); 1306(0)(k, e); 1444(7b)(k, e); 1456(7b)(k, e); 2729(1)(k); 2844(4)(k, e); 2877(10)(k, i, e); 2911(15b)(q, k, i, e); 2933(12b)(q, k, i, e); 2969(10b)(q, p, k, i, e).$

9. *1, 1-Dichloräthan* Cl<sub>2</sub>.HC.CH<sub>3</sub> (Fraenkel-Landau). Reinigung durch zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $56\cdot8^\circ$  (Lit.  $57\cdot3^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.), CLEETON-DUFFORD (mit He-Erregung) (S.R.E. p. 306). Pl.-Nr. 1134: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1135: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.;  $n = 49$ .

$\Delta\nu = 273(8)(k, i, g, f, \pm e); 316(3)(e, c); 405(7)(k, i, \pm e, c); 641(12)(k, i, g, f, \pm e, c); 689(5b)(k, i, e); 978(3)(k, e); 1054(1)(k, e); 1086(2)(k, e); 1225(1\frac{1}{2})(k, e); 1276(1)(k, e); 1438(3b)(k, f, e); 2934(10)(q, p, k, i, e); 2989(9b)(q, p, k, i, e); 3007(4)(q, o, k, e).$

10. *1, 1-Dichlorpropan* Cl<sub>2</sub>HC.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.  $86\cdot8-87\cdot6^\circ$  (Lit.  $85-87^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.) (S. R. E. p. 307). Pl.-Nr. 1187: m. F.,  $t = 18$ ; Pl.-Nr. 1188: o. F.,  $t = 9\frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 60$ .

$\Delta\nu = 214(3b)(f, e, c); 271(6)(\pm e, c); 280(4)(e); 382(8b)(k, f, \pm e, c); 512(4)(\pm e, c); 646(8)(k, f, \pm e, c); 689(5)(k, e); 740(6b)(k, e, c); 810(4)(k, e, c); 882(1)(k, e); 901(1\frac{1}{2})(e); 1031(5)(k, e); 1070(3)(k, e); 1220(3b)(k, e); 1284(1)(k, e); 1333(1)(k, e); 1434(4)(k, e); 1453(4b)(k, e); 2743(2)(k); 2877(5)(k, e); 2937(12b)(q, o, k, i, e); 2983(8b)(q, k, e); 3104(1?)(p, o, k).$

Gegenüber der früheren Beobachtung sind die Linien 214, 901, 1220, 1453, 2743, 2877, 3104 (?) neu dazugekommen; 277 ist eine Doppelfrequenz: 271 und 280.

11. *2, 2-Dichlorpropan* Cl<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $68\cdot9-69\cdot3^\circ$  (Lit.  $70^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (nur o. F.) (S. R. E. p. 307). Pl.-Nr. 1145: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. st.; Pl.-Nr. 1146: o. F.; Ugd. st., Sp. s. st.;  $n = 44$ .

$\Delta\nu = 254(6)(\pm e, c); 284(3)(\pm e); 360(7)(k, \pm e, c); 388(1)(e); 557(10b)(k, i, g, f, \pm e, c); 653(5b)(k, i, e, c); 913(3)(k, g, e); 1110(3)(k, e); 1155(2)(k, e);$

Nr. 1023:  $\pm e, f, c$ ; 918 (1) 1) (k, e); 2975

Diäthyl-  
ige De-  
tungen: v. 1445:  
8 (3) (k,  
, e); 723  
) (k, e);  
); 1444  
) (k, e); 2911

g durch  
ige Be-  
(S.R.E.  
bis m.,  
41 (12)  
) (k, e);  
); 2989

malige  
herige  
 $t = 18$ ;  
 $\pm e, c$ ;  
(4) (k,  
(k, e),  
; 2877

1220,  
uenz:  
estil-  
ungen:  
p. st.;  
(10b)  
(k, e);

1187 (0) (e); 1387 (00) (e); 1443 (4b) (k, e); 2733 (0) (e); 2934 (7b) (q, p, k, i, e); 2993 (6sb) (p, o, k, i, e).

Die Linien 388, 1187, 1387, 2733 sind neu; 3048 haben wir nicht gefunden; 963 ist bei PESTEMER unrichtig zugeordnet und als  $k$  2733 zu deuten.

12. 1, 1 - *Dichlorbutan*  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (Fraenkel - Landau). Einmalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $113 \cdot 8 - 113 \cdot 9^\circ$  (Lit.  $113 - 115^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1138: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1139: o. F.;  $t = 9 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. st.;  $n = 69$  (2).

$\Delta\nu = 254$  (6b) (g,  $\pm e, c$ ); 322 (5) (i,  $\pm e, c$ ); 356 (8) (k, i,  $\pm e, c$ ); 450 (0) (k, e, c); 557 (1) (k, e, c); 654 (6 dopp.) (k, f, e, c); 674 (4) (k, e); 743 (3b) (k, e, c); 784 (0) (k, e); 864 (3) (k, e); 886 (1) (k, e); 903 (1) (k, e); 1010 (2) (k, e); 1048 (3) (k, e); 1098 (4b) (k, e); 1216 (1) (k, e); 1301 (3b) (k, e); 1434 (5) (k, e); 1452 (5) (k, e); 2663 (1) (k); 2735 (0) (k); 2876 (9) (k, i, e); 2914 (12) (q, k, i, e); 2936 (12) (q, k, i, e); 2968 (7) (q, p, k, i, e); 2983 (7) (q, p, k, e).

13. 1, 1 - *Dichlorisobutan*  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Erste Darstellung: Aus Isobutyraldehyd und Phosphorpentachlorid (Oeconomides Bl. (2) 35, S. 498). Kp.  $104 \cdot 3 - 105 \cdot 7^\circ$  (Lit.  $103 - 105^\circ$ ). Pl.-Nr. 1142: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 25$ . Zweite Darstellung: Wie oben, Reinigung durch dreimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp.  $103 \cdot 8 - 105 \cdot 2^\circ$ . Pl.-Nr. 1435: m. F.,  $t = 15$ ; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1436: o. F.,  $t = 8$ ; Ugd. s. st., Sp. st.;  $n = 50$ . Bisherige Beobachtungen: keine.

$\Delta\nu = 274$  (3) (f,  $\pm e$ ); 364 (3b) (f,  $\pm e$ ); 414 (2) (k, e, c); 523 (1) (k, f, e); 568 (4) (k, f, e); 624 (4b) (k, e); 661 (1) (k, e); 692 (3) (k, e); 722 (3) (k, e); 752 (3) (k, e); 821 (4) (k, e, c); 954 (0) (k, e); 1105 (3) (k, i, e); 1448 (3sb) (k, f, e); 2657 (2) (k); 2872 (7) (k, e); 2910 (6) (q, k, i); 2935 (8) (q, k, e); 2979 (12) (q, p, k, e).

14. 1, 1 - *Dichlorpentan*  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Darstellung aus *n*-Valeraldehyd und Phosphorpentachlorid; zweimalige Destillation, davon einmal in der Kolonne. Kp.  $139 \cdot 4 - 140 \cdot 2^\circ$  (Lit. unbekannt). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1148: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. m.;  $n = 24$ .

$\Delta\nu = 167$  ( $\frac{1}{2}$ ) ( $\pm e$ ); 238 (3) (e); 300 ( $\frac{1}{2}$ ) ( $\pm e$ ); 322 (4) ( $\pm e, f$ ); 653 (4b) (g, f, e); 675 (1b) (e); 744 (3sb) (e, c); 828 (1) (e); 880 (1) (e); 893 (1) (e); 1029 (0) (e); 1060 (1b) (e); 1096 (2b) (e); 1213 (00) (e); 1301 (1) (e); 1443 (3sb) (e); 2875 (2) (e); 2926 (2b) (e).

15. 1, 1 - *Dichlorisopentan*  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Darstellung aus Isovaleraldehyd und Phosphorpentachlorid (EBERSBACH, A. 106, 1858, S. 265). Kp.  $129 \cdot 9 - 131 \cdot 5^\circ$  (Lit.  $130^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1163: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1163a: o. F.,  $t = 9 \frac{1}{2}$ , wegen Ugd. nur im Violett verwendbar;  $n = 50$  (1).

$\Delta\nu = 151$  (2) (k,  $\pm e$ ); 233 (3) (e, c); 307 (2) (e); 322 (4) (k, e, c); 356 (0) (e); 407 (1) (k, e); 420 (2) (e, c); 566 (0) (e); 660 (6) (k, f, e, c); 744 (3b) (k, e, c); 825 (6) (k, e, c); 886 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 959 (1) (k, e); 1036 ( $\frac{1}{2}$ ) (k, e); 1120 (3b) (k, e); 1157 (1) (e); 1211 (1) (e); 1311 (2) (k, e); 1333 (2) (k, e); 1454 (4b) (k, e); 2872 (0) (e?); 2905 (1) (q, e); 2939 (1) (q, e); 2969 (4b) (q, p, e).

16. 1, 1, 2 - *Trichloräthan*  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (Fraenkel - Landau). Dreimalige Destillation in der Kolonne. Kp.  $113 \cdot 2^\circ$  (Lit.  $114^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1157: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1158: o. F.,  $t = 9 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 68$ .

$\Delta\nu = 187 (2b) (\pm e, c); 258 (6) (k, \pm e, c); 285 (2) (\pm e, c); 332 (12) (k, g, \pm e, c); 388 (4) (k, \pm e, c); 527 (2) (k, \pm e, c, + b, + a); 641 (4) (k, i, f, e); 665 (7) (k, i, f, \pm e, c); 777 (12b) (k, i, f, e, c); 934 (1) (k, e); 1008 (00) (e); 1050 (0) (k, e); 1158 (00) (k, e); 1210 (1) (k, e); 1262 (1) (k, e); 1305 (3) (k, e); 1432 (3) (k, e); 2838 (00) (k); 2959 (9) (q, k, i, e); 2998 (6) (q, o, k, e); 3020 (4) (q, o, k).$

17. *1, 1, 1-Trichloräthan (Methylchloroform)  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH}_3$ .* Hergestellt durch Chlorieren von 1, 1 - Dichloräthan und wiederholtes Fraktionieren des Reaktionsproduktes (STÄDEL, A. 195, 1879, S. 184). Kp.  $73 \cdot 8^\circ$  (Lit.  $74 \cdot 1^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1207: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1208: o. F.,  $t = 9 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n = 44$  (1).

$\Delta\nu = 239 (10b) (k, i, f, \pm e, c, + a); 308 (0) (e); 342 (12b) (k, \pm f, \pm e, c, + b); 521 (12) (k, g, f, \pm e, c, + b); 707 (7b) (k, i, g, e, c); 1068 (3b) (k, e); 1418 (4) (k, e); 1443 (5) (k, e); 2739 (1/2) (k); 2848 (4) (k); 2936 (8) (q, p, k, i, e); 3001 (7b) (q, k, e).$

18. *Dichlorbrommethan  $\text{Cl}_2\text{HC} \cdot \text{Br}$  (Kahlbaum).* Dreimalige Destillation; Kp.  $89 \cdot 5 - 89 \cdot 8^\circ$  (Lit.  $91 - 92^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen; BONINO-BRÜLL<sup>19</sup> (nur o. F.). Pl.-Nr. 591: m. F.,  $t = 8$ ; Pl.-Nr. 594; o. F.,  $t = 4 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 36$  (2).

$\Delta\nu = 218 (10) (k, \pm f, \pm e, \pm c, + a); 329 (7) (k, f, \pm e, \pm c, + b); 600 (8) (k, g, f, e, c, + b, + a); 716 (4b) (k, f, e, c, + b); 760 (3) (e, c); 1165 (2) (k, e); 1204 (1) (e); 3017 (4b) (k, e). Gute Übereinstimmung mit BONINO-BRÜLL, in deren Spektrum nur 1204 fehlt.$

<sup>19</sup> G. B. BONINO und L. BRÜLL, Linc. Rend. 13 (6), 1931, S. 789.

# Studien zum Ramaneffekt

## XXXIX.<sup>1</sup> Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Mehrfach substituierte Benzole V)

Von

**K. W. F. KOHLRAUSCH**

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

**A. PONGRATZ**

Aus dem physikalischen Institut der technisch-montanistischen Hochschule  
Graz-Leoben

(Mit 3 Textfiguren)

(Eingelangt am 7. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1934)

In der III. Mitteilung<sup>2</sup> dieser, die substituierten Benzole betreffenden Beobachtungsreihe haben wir über die Schwingungsspektren der kernsubstituierten Toluole  $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  berichtet; wir ergänzen die Systematik durch den Bericht über die Spektren der kernsubstituierten Chlorbenzole  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot X$ . Beobachtet wurde an Körpern mit  $X = NH_2$ ,  $OH$ ,  $F$ ,  $CN$ ,  $Br$ ,  $J$  in Ortho-, Meta- und Parastellung; es fehlt nur  $p$ -F.  $C_6H_4 \cdot Cl$ , dessen Beschaffung zu kostspielig war; die Spektren der Substanzen mit  $X = CH_3$  und  $X = Cl$  sind schon aus früheren Mitteilungen bekannt<sup>2, 3</sup>. Von den 17 mitgeteilten Spektren sind 16 Neubearbeitungen.

In den folgenden drei Figuren sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Ganz analog den in den Fig. 1 und 2 von Mitteilung XXXI wiedergegebenen Spektren der substituierten Toluole zeigen auch die Spektren der substituierten Chlorbenzole augenfällige Regelmäßigkeiten. Wieder sind die Orthoderivate durch das Auftreten der „beständigen“ Linie 1030, die Metaderivate durch 1000, die Paraderivate durch 630 charakterisiert, während die Linie um 1600 allen gemeinsam ist. Wieder erkennt man sofort die

<sup>1</sup> Mitteilung XXXVIII: K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Monatsh. Chem. 65, 1935, S. 185, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1935, S. 537.

<sup>2</sup> Mitteilung XXXI: K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 427, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 637.

<sup>3</sup> Mitteilung XXIII: A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 426, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 747.

in der früheren Arbeit mit dem Buchstaben *d* bezeichneten Linien, während die Linienzüge *c* und *e* nicht ohne nähere Analyse mit Sicherheit angebbar sind, außer vielleicht im Paraderivat.

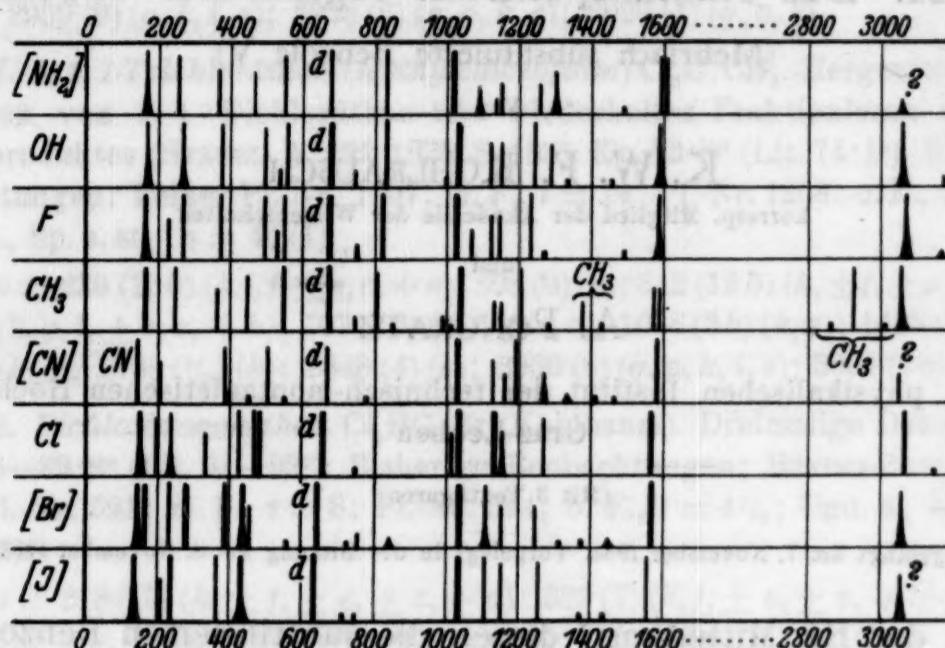


Fig. 1. Orthosubstituierte Chlorbenzole.

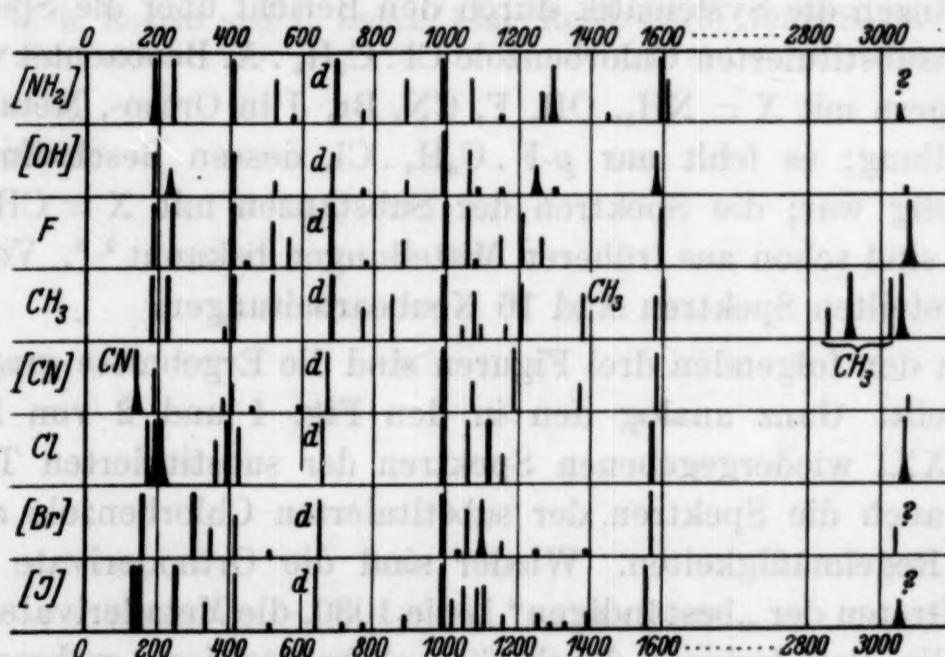


Fig. 2. Metasubstituierte Chlorbenzole.

Die Diskussion der gegenüber den substituierten Toluolen auftretenden Unterschiede sowie überhaupt die Verwendung des ganzen Zahlenmaterials soll jedoch zurückgestellt werden, bis auch die Ergebnisse an den in Arbeit befindlichen substituierten Brombenzolen und Phenolen vorliegen.

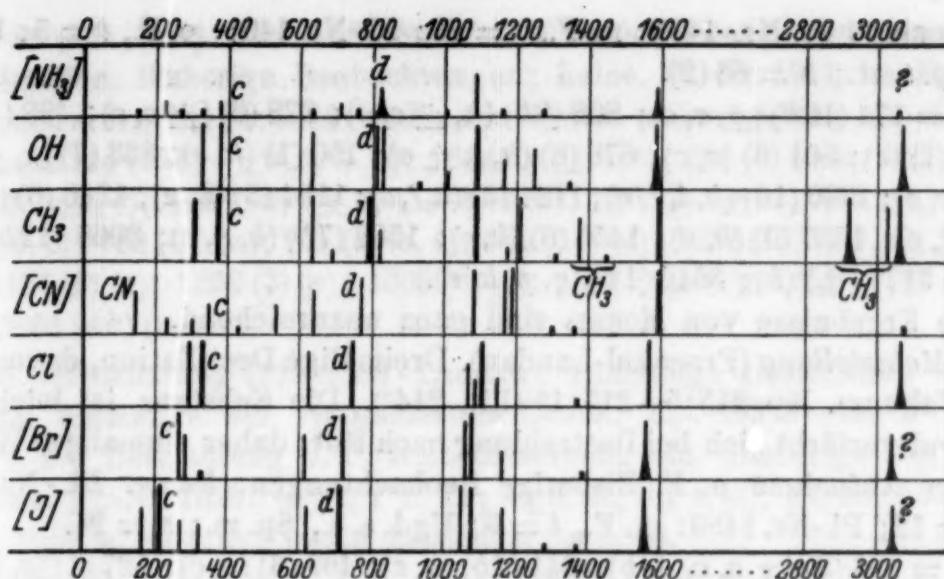


Fig. 3. Parasubstituierte Chlorbenzole.

## Anhang.

*Chloranilin*  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ .

1. *In Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Kp.  $207\cdot2$ – $208\cdot8^\circ$  (Lit.  $207^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Die Substanz verfärbt sich bei Belichtung; daher nur Aufnahme mit gefiltertem Licht; und auch da war dreimaliger Substanzwechsel nötig. Pl.-Nr. 1476: m. F.,  $t = 11$  Stunden; Ugd. s. s., Sp. st.;  $n = 36$ .

$\Delta\nu = 168(6b) (\pm e, c); 257(4) (f, \pm e, c); 369(3) (\pm e, c, + b); 467(3) (e, c); 555(4) (e, c); 678(5) (f, e); 833(5) (e, c); 1020(8) (g, f, e); 1090(2b) (f, e); 1138(1) (e); 1154(2) (e); 1259(2) (e); 1304(3b) (e); 1488(1/2) (e); 1590(4) (f, e); 1611(4) (e); 3058(1b) (e?); 3347(00) (e); 3384(00) (e).$

2. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation, davon einmal bei vermindertem Druck. Kp.  $228\cdot8$ – $229\cdot6^\circ$  (Lit.  $230^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1477: m. F.,  $t = 14$ ; Pl.-Nr. 1478: o. F.,  $t = 2$ ; beide Male zweimaliger Substanzwechsel; Ugd. s. s., Sp. s. st. bzw. s.;  $n = 39$ .

$\Delta\nu = 193(6b) (\pm e, c, + b); 244(5) (\pm e, c); 408(5) (f, \pm e, c, + b); 530(3) (g, e, c); 571(0) (e); 694(6) (g, f, e); 771(1) (e); 893(3) (f, e); 990(10) (k, f, e); 1072(3) (e); 1157(0) (e); 1266(2) (k, f, e); 1300(4b) (e); 1446(0) (e); 1597(6) (k, f, e); 1616(3) (e); 3054(1/2b) (e?); 3350(00) (e); 3375(00) (e).$

3. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.<sub>12</sub>  $106\cdot8$ – $107\cdot3^\circ$ . Fp.  $70\cdot2^\circ$  (Lit.  $70\cdot7^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: keine. Wegen Verfärbung keine Aufnahme o. F.; Pl.-Nr. 1526: m. F.,  $t = 5\frac{1}{4}$ , vergrößerte Spaltbreite (0·09 statt 0·06), einmaliger Wechsel. Aufnahmestemperatur  $\vartheta = 70^\circ$ . Ugd. s. s., Sp. s. s.;  $n = 22$ . Unterexponiert.

$\Delta\nu = 148(0) (e, c); 223(1) (e, c); 277(1/2) (e); 325(1/2) (e, c); 380(1) (e, c); 631(1/2) (e, c); 717(1) (e); 760(0) (e, c); 826(2sb) (e, c); 1000(0) (e); 1090(3) (e); 1160(0) (e); 1275(1/2) (e); 1596(2b) (f, e); 3056(0) (e?).$

*Chlorphenol*  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$ .

4. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp.<sub>14</sub>  $62\cdot4$ – $62\cdot6^\circ$ , Kp.  $175\cdot4$  bis  $176\cdot0^\circ$  (Lit.  $175^\circ$ ). Bisherige Beobachtungen: REYNOLDS-WILLIAMS (S. R. E.

p. 336), MORRIS<sup>4</sup>. Pl.-Nr. 1459: m. F.,  $t = 13$ ; Pl.-Nr. 1461: o. F.,  $t = 5$ ; Ugd. s. bis m., Sp. s. st.;  $n = 63$  (2).

$\Delta\nu = 174$  (10b) ( $\pm e, c$ ); 268 (6b) ( $k, \pm e, c$ ); 378 (6) ( $\pm e, c$ ); 498 (4) ( $k, f, e, c$ ); 539 (1) ( $e$ ); 561 (6) ( $e, c$ ); 678 (8) ( $k, f, \pm e$ ); 750 (1) ( $k, e$ ); 833 (7) ( $k, \pm e, c$ ); 1000 (0) ( $k, e$ ); 1030 (10) ( $k, i, f, e$ ); 1124 (3) ( $k, f, e$ ); 1154 (3) ( $k, e$ ); 1246 (6) ( $k, f, e$ ); 1290 (3) ( $k, e$ ); 1337 (0) ( $k, e$ ); 1456 (0) ( $k, e$ ); 1588 (7b) ( $k, g, e$ ); 3068 (12b) ( $q, p, o, k, i, e$ ); 3177 (1/2) ( $k$ ); 3516 (1b) ( $q, p, k, e$ ).

Die Ergebnisse von MORRIS sind ganz unzureichend.

5. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation, davon zweimal im Vakuum. Kp. 215·5–217·1° (Lit. 214°). Die Substanz ist leicht gelb gefärbt und verfärbt sich bei Bestrahlung nach Rot; daher einmaliger Wechsel und keine Aufnahme o. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1479: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1480: m. F.,  $t = 9$ ; Ugd. s. s., Sp. m.;  $n = 24$ .

$\Delta\nu = 193$  (3) ( $\pm e, c, + b$ ); 241 (2b) ( $e, c$ ); 409 (3) ( $e, c$ ); 527 (1) ( $e, c$ ); 684 (3) ( $e$ ); 769 (00) ( $e$ ); 890 (1) ( $f, e$ ); 995 (6) ( $f, e$ ); 1066 (3) ( $e$ ); 1088 (1/2) ( $e$ ); 1157 (0) ( $e$ ); 1253 (2b) ( $e$ ); 1304 (00) ( $e$ ); 1583 (3b) ( $e$ ); 3070 (00) ( $e$ ).

6. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Kp. 218·3–218·9° (Lit. 217°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1465: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1468: o. F.,  $t = 1\frac{1}{2}$ ; Ugd. s. s., Sp. m.;  $n = 49$  (2).

$\Delta\nu = 331$  (5) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 381 (6) ( $k, \pm e, c, + b$ ); 635 (4) ( $k, f, \pm e, c$ ); 817 (8) ( $k, g, f, e, c$ ); 832 (5) ( $k, e$ ); 928 (00) ( $k, e$ ); 1008 (1) ( $k, e$ ); 1092 (8) ( $k, f, e$ ); 1165 (2) ( $k, e$ ); 1251 (3) ( $k, e$ ); 1342 (00) ( $k, e$ ); 1590 (5b) ( $k, e$ ); 3068 (5) ( $q, p, o, k, i, e$ ); 3534 (00?) ( $q, k, e$ ).

#### Chlorfluorbenzol Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F.

7. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp. 136·3 bis 137·3° (Lit. 138·5°). Bei Aufnahme o. F. tritt nach einigen Stunden leichte Trübung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1503: m. F.,  $t = 12$ ; Pl.-Nr. 1508: o. F.,  $t = 3$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n = 70$  (3).

$\Delta\nu = 167$  (10b) ( $\pm k, i, \pm e, c$ ); 228 (3) ( $k, e, c$ ); 269 (6) ( $k, f, \pm e$ ); 375 (5) ( $\pm f, \pm e, c, + b$ ); 498 (5) ( $k, f, \pm e, c$ ); 530 (2) ( $e$ ); 552 (5) ( $\pm e, c, + b$ ); 680 (8) ( $k, i, f, \pm e, c$ ); 748 (1b) ( $k, e, c$ ); 824 (6) ( $k, e, c$ ); 1026 (10) ( $k, i, f, e$ ); 1069 (2) ( $k, e$ ); 1125 (3) ( $k, e$ ); 1150 (3) ( $k, i, e$ ); 1234 (6) ( $k, f, e$ ); 1264 (1/2) ( $k, i, e$ ); 1485 (0) ( $k, e$ ); 1589 (6b) ( $k, e$ ); 3072 (8b) ( $q, p, o, k, i$ ); 3165 (0b) ( $k$ ?).

8. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolumnen. Kp. 126·0–126·4° (Lit. ?). Bei Belichtung o. F. tritt bald leichte Trübung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1506: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1507: o. F.,  $t = 3$ ; Ugd. s. s., Sp. s. st.;  $n = 56$  (3).

$\Delta\nu = 189$  (7) ( $\pm e, c, + b$ ); 243 (9) ( $\pm k, f, \pm e, c$ ); 409 (6) ( $i, f, \pm e, c$ ); 445 (0) ( $e, c$ ); 519 (3) ( $k, \pm e, c$ ); 565 (2) ( $e, c$ ); 683 (7) ( $k, e, + a$ ); 779 (00) ( $k, e$ ); 880 (2) ( $k, e$ ); 1002 (10) ( $k, i, f, e$ ); 1059 (4) ( $k, e$ ); 1082 (0) ( $k, e$ ); 1155 (2) ( $k, e$ ); 1217 (4) ( $k, i, e$ ); 1263 (2) ( $k, e$ ); 1598 (4) ( $k, f, e$ ); 3081 (9b) ( $q, p, o, k, i$ ).

#### Chlortoluol Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>; vgl. Mitteilung XXXI<sup>2</sup>.

#### Dichlorbenzol Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Cl; vgl. Mitteilung XXIII<sup>2</sup>.

#### Chlorbrombenzol Cl. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·Br.

9. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, zweimalige bei vermindertem Druck. Kp. 90·6–92·2°; Kp. 197·5

<sup>4</sup> C. S. MORRIS, Physical Rev. 38, 1931, S. 141.

Ugd. s. bis  $202 \cdot 8^\circ$  (Lit. 199°). Bei Aufnahme o. F. Braunfärbung und Abscheidung von Kristallen. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1511: m. F.,  $t = 13$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1512: o. F.,  $t = 3$ ; fast unbrauchbar;  $n = 45$ .

$\Delta\nu = 144 (15b) (\pm e, c, + b); 164 (10) (\pm e, c); 234 (6) (e, c); 282 (7) (\pm e); 388 (7) (f, \pm e, c); 442 (7b) (\pm e, c, + b, + a); 460 (3) (\pm e); 559 (1/2) (e); 646 (7) (f, \pm e, c); 729 (1/2) (e); 755 (1) (e, c); 841 (0b) (e); 1034 (12) (g, f, e); 1115 (6b) (g, e); 1157 (3) (e); 1252 (3) (e); 1308 (0) (e); 1377 (1/2) (e); 1452 (1/2b) (e); 1569 (7) (e); 3061 (4b) (k, e).$

10. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei verminderterem Druck. Kp.  $195 \cdot 5 - 196 \cdot 3^\circ$  (Lit. 195 bis 196°). Bei Bestrahlung o. F. tritt Zersetzung ein. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1529: m. F.,  $t = 12$ ; Ugd. m., Sp. s. st.; Pl.-Nr. 1530: o. F.,  $t = 1 \frac{1}{2}$ ; Ugd. s., Sp. s. st.; wenig brauchbar;  $n = 43$ .

$\Delta\nu = 163 (10) (\pm e, c, + b, + a); 202 (6) (+ f, \pm e, c); 303 (7) (k, \pm f, \pm e, c, + a); 349 (2) (e, c); 420 (3) (k, \pm e, c); 515 (0) (e, c); 653 (4) (k, f, e, c); 994 (10) (k, i, g, f, e); 1041 (0) (e); 1061 (3) (e); 1104 (4b) (e); 1158 (1) (e); 1250 (0) (e); 1397 (1/2) (e); 1570 (5) (k, f, e); 3049 (2) (e?).$

11. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Sublimation. Fp.  $66 \cdot 2^\circ$  (Lit. 66-67°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1513: m. F.,  $t = 12$ ,  $\vartheta = 70^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 20$ .

$\Delta\nu = 260 (6) (g, f, \pm e, c); 283 (3) (\pm e); 328 (1/2) (\pm e); 620 (3) (e); 724 (6) (f, e); 1064 (4) (e); 1083 (6) (g, f, e); 1166 (2) (e); 1390 (0) (e); 1564 (4b) (e); 3045 (3) (e?).$

#### *Chlorjodbenzol* Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.J.

12. *Orthostellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei verminderterem Druck. Kp.<sub>20</sub>  $110 \cdot 0 - 111 \cdot 2^\circ$ , Kp.  $230 \cdot 3 - 232 \cdot 2^\circ$  (Lit. 234-235°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1515: m. F.,  $t = 8 \frac{1}{2}$ ; Ugd. m., Sp. s. st.;  $n = 40$ .

$\Delta\nu = 140 (12b) (\pm e, c, + b); 212 (3) (\pm e, c); 242 (10) (\pm f, \pm e, c, + b, + a); 367 (6) (f, \pm e, c); 434 (6b) (\pm e, c, + b, + a); 639 (6) (\pm e, c, + b); 712 (1/2) (e); 742 (0) (e); 1033 (10) (g, f, e); 1107 (5b) (e); 1156 (4) (e); 1261 (4) (e); 1372 (1/2) (e); 1436 (0) (e); 1561 (6) (f, e); 3061 (3b) (e?).$

13. *Metastellung* (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei verminderterem Druck. Kp.  $227 - 228^\circ$  (Lit. 230°). Verfärbung nach Braun bei Belichtung o. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1529: m. F.,  $t = 14$ ; Ugd. s., Sp. s. st.;  $n = 43$ .

$\Delta\nu = 142 (10) (\pm e, c, + b); 156 (8) (\pm e, c, + b); 202 (6) (\pm e, c, + b); 254 (12) (+ f, \pm e, c, + b); 340 (2) (e, c); 420 (4) (\pm e, c); 508 (0) (e, c); 645 (5) (g, f, e, c); 719 (0) (e); 773 (0) (e); 894 (1) (e); 995 (12) (f, e); 1021 (2) (e); 1055 (3) (e); 1093 (3) (e); 1108 (3) (e); 1162 (1) (e); 1259 (1) (e); 1296 (0) (e); 1336 (0) (e); 1398 (1) (e); 1559 (5) (f, e); 3062 (2b) (e?).$

14. *Parastellung* (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei verminderterem Druck. Fp.  $56 \cdot 2^\circ$  (Lit. 56-57°). Kp.<sub>16</sub>  $104 \cdot 2^\circ$ . Verfärbung bereits bei Aufnahme m. F. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1525: m. F.,  $t = 8$ ,  $\vartheta = 60^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 26$ .

$\Delta\nu = 169 (3) (\pm e); 221 (10) (\pm e, c, + b, + a); 274 (2) (\pm e); 324 (2) (\pm e); 623 (3) (e, c); 720 (8) (f, \pm e, c); 1052 (5) (g, f, e); 1086 (7) (e); 1172 (3) (e); 1287 (0) (e); 1370 (1/2) (e); 1564 (5b) (e); 3052 (3b) (e?).$

*Chlorzyanbenzol Cl.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CN.*

15. *Orthostellung.* Herstellung durch Diazotieren von *o*-Chloranilin und Versetzen der Diazoniumchloridlösung mit Kaliumzyanid und Kupfervitriol. Reinigung durch Wasserdampfdestillation und dreimalige Destillation bei verminderterem Druck. [Die Substanz ist gelblich und fluoresziert schwach. Kp.<sub>20</sub> 111·8—112·5°; Fp. 44·8° (Lit. 42—43°). Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1539: m. F.,  $t = 9$ ,  $\vartheta = 46^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 36$ .

$\Delta\nu = 146$  (8b) ( $\pm e, c, +b$ ); 207 (3) ( $\pm e, c, b$ ); 391 (4) ( $g, \pm f, \pm e, c, +b$ ); 457 (0) (e); 505 (4) ( $f, \pm e, c$ ); 556 (0) (e); 673 (4) ( $f, e$ ); 781 (0) (e); 1031 (6) ( $f, e$ ); 1132 (3) (e); 1162 (2) (e); 1197 (5) (e); 1274 (2b) (e); 1336 (0b) (e); 1411 (0) (e); 1467 (0) (e); 1584 (6) (e); 2232 (7) (e); 3048 (2) (e?).

16. *Metastellung.* Herstellung aus *m*-Chloranilin wie bei Nr. 15. Zweimalige Destillation bei verminderterem Druck. Kp.<sub>14</sub> 93·5—94·1°; Fp. 39·7° (Lit. 39°). Die Substanz ist gelb. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1549: mit starker Filterung,  $t = 20$ , Superpanplatte; Ugd. s. s., Sp. m.; Pl.-Nr. 1562: mit normaler Filterung,  $t = 12\frac{1}{2}$ , Superpanplatte; Ugd. s., Sp. m. st.; Pl.-Nr. 1564: m. F.,  $t = 12$ , Perutz-Platte; Ugd. s. st., Sp. st.,  $\vartheta = 49^\circ$ ,  $n = 32$ .

$\Delta\nu = 143$  (7b) ( $\pm e, c, \pm b$ ); 197 (3) ( $\pm e, c, +b$ ); 382 (1) (e); 404 (2) (e, c); 459 (1/2) (e); 588 (0) (e); 677 (4) ( $f, e, b$ ); 995 (10) (e, a); 1076 (2) (e, a); 1192 (5) (e, c, b); 1372 (2) (e); 1587 (4) ( $f, e, c, b, a$ ); 2233 (8) (e, c); 3079 (1) (e).

17. *Parastellung.* Herstellung aus *p*-Chloranilin durch Diazotieren wie in Nr. 15. Nach der Reinigung zweimalige Destillation bei verminderterem Druck. Kp. 95·8—96·4°; Fp. 90·8° (Lit. 90°). Verfärbung nach Gelb während der Belichtung. Bisherige Beobachtungen: keine. Pl.-Nr. 1567: m. F.,  $t = 12$ ,  $\vartheta = 120^\circ$ ; Ugd. m., Sp. st.;  $n = 23$ .

$\Delta\nu = 146$  (3) ( $\pm e$ ); 236 (1) (e); 302 (1) ( $\pm e$ ); 349 (2) ( $\pm e, c$ ); 433 (1/2) (e); 538 (2) (e); 640 (3) ( $f, e$ ); 776 (4) (e); 1086 (6) ( $f, e$ ); 1171 (5) (e); 1192 (5) (e); 1301 (0) (e); 1359 (0) (e); 1598 (7) (e); 2231 (7) (e); 3075 (0) (e).

# Über die Einwirkung des flüssigen Broms auf die Zellulose

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Eingelangt am 14. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1934)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Joddampfsorption von Pflanzenfasern<sup>1</sup> haben wir unter anderem auch Baumwolle mit Jod im geschlossenen Röhrchen erhitzt. Anknüpfendstellten wir nun entsprechende Versuche mit Brom an, wobei sich ergab, daß die Baumwollzellulose unter geeigneten Bedingungen von flüssigem Brom vollständig aufgelöst wird.

## 1. Schrifttum.

Nach den Angaben des Schrifttums, die kurz angeführt seien, war dieses Verhalten nicht vorauszusehen.

1. Nach FRANCHIMONT<sup>2</sup> wirkt Brom bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit auf Zellulose nicht ein.

2. JEANMAIRE<sup>3</sup> bezeichnet Bromwasser als ein im Vergleich mit Natriumhypochlorit harmloses Fleckwasser. Das Zellulosebestimmungsverfahren nach HUGO MÜLLER<sup>4</sup> beruht geradezu darauf, daß die Nichtzellulosestoffe der Pflanzenfasern durch Brom angegriffen werden, während die Zellulose selbst im wesentlichen unverändert bleibt.

3. Nach FABER und TOLLENS<sup>5</sup> wird Baumwolle durch mehrtägige Behandlung mit Bromwasser bei Gegenwart von Kalziumkarbonat in Oxyzellulose verwandelt.

4. Lösungen von Brom in Chloroform (FRANCHIMONT<sup>2</sup>) und Tetrachlorkohlenstoff (WALTER FUCHS<sup>6</sup>) greifen die Zellulose nicht an.

## 2. Versuchsanordnung.

Zu den Vorversuchen verwendeten wir Glasröhrchen verschiedener Abmessungen, e, mit wechselnden Mengen Brom und

<sup>1</sup> E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 41, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 695.

<sup>2</sup> FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. 2, 1883, S. 91, zit. nach SCHWALBE, Chemie der Zellulose, Berlin 1918, S. 131.

<sup>3</sup> JEANMAIRE, Bull. Mulhouse 62, 1892, S. 39; nach SCHWALBE, S. 132.

<sup>4</sup> HUGO MÜLLER, Die Zellulosefaser, S. 27; nach SCHWALBE, S. 132, 617.

<sup>5</sup> FABER und TOLLENS, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 2591.

<sup>6</sup> WALTER FUCHS, Brennstoffchemie 9, 1928, S. 348.

Zellulose beschickt, zu einer Spitze ausgezogen und in einem siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Die bei der Reaktion entstehenden Gase zersprengen bisweilen die Röhrchen mit heftiger Detonation, weshalb wir Messinghülsen anwendeten, was aber den Nachteil hat, daß der Reaktionsverlauf nicht mit dem Auge verfolgt werden kann.

Hält man die folgenden Bedingungen ein, so kann man auch ohne Hülsen ungefährdet erhitzen: Länge etwa 15 cm, lichte Weite 5 mm (Normalröhrchen). — Beschickung nicht mehr als 0·1 g Baumwollzellulose und 0·5 g Brom (Normalfüllung). — Die Röhrchen müssen untertauchen, Siedeverzug muß vermieden werden.

Wiederholte Versuche, größere Mengen zu verarbeiten, z. B. unter Verwendung von Glasröhren größeren Durchmessers, schlugen fehl, was im 5. Abschnitt erklärt wird.

### 3. Reaktionsverlauf.

Beschickung: Normalfüllung, Zellulose in Form lufttrockener Brunsscher Watte. Der Faserbausch wurde mit einem Glasstab in das Brom gedrückt, das er zum großen Teile aufsaugt.

Die Auflösung der Zellulose setzt im siedenden Wasserbade nach 5—7 Minuten plötzlich ein und ist in wenigen Minuten vollzogen. Während der Auflösung schäumt die Flüssigkeit, aus der auch noch nach halbstündigem Erhitzen Gasblasen entweichen. Besondere Versuche ergaben, daß sich der Überdruck (2) erst im Augenblicke der sichtbaren Auflösung der Zellulose bildet.

Von zwei gleichzeitig erhitzen Röhrchen wurde das eine kurz vor der zu erwartenden, das zweite nach der eben erfolgten Auflösung geöffnet: das erste wies keinen Überdruck auf, das zweite stand unter starkem Druck.

Das Reaktionsergebnis ist eine bei gewöhnlicher Temperatur sirupartig zähe, klarrotbraune Flüssigkeit. Der Gasinhalt erscheint schwach bromfarbig.

Die Versuchsergebnisse sind durchaus reproduzierbar. — Außer Baumwolle lösen sich auch Viskose-Kunstseide, Flachs, Ramie, Jute und Kapokfasern auf, Kapok übrigens merklich rascher als Baumwolle. — Sorgfältig gereinigte und getrocknete Baumwolle verhält sich ebenso wie die lufttrockene Watte mit 4·6% Wasser.

### 4. Einfluß der Temperatur.

Bei 90° erfolgt die Auflösung nach etwa 20, bei 80° nach 70 Minuten, es besteht also eine große Temperaturabhängigkeit

der Auflösungsgeschwindigkeit. Nimmt man den Temperaturkoeffizienten mit 3 an, so errechnet sich für 20° eine Einwirkungszeit von etwa 31 Tagen; tatsächlich lösen sich 0.1 g getrockneter Baumwollzellulose in 0.5 g Brom nach etwa sechs Wochen im Druckrohr glatt auf. 10 g Brom lösten 0.1 g Zellulose in einem Wägegläschen in etwa vier Wochen, die vorausberechnete Zeit ist also größtenteils richtig.

### 5. Einfluß der Mengen- und Raumverhältnisse.

a) Zellulose löst sich in der zehnfachen Brommenge bei 100° ungefähr ebenso rasch wie in der fünffachen Menge auf. Die erste Lösung ist bedeutend dünnflüssiger als die zweite, der Gasinhalt ist durch Brom tief gefärbt. Beide verhalten sich gegen Wasser etwas verschieden (Abschnitt 7 b).

b) 0.5 g Brom lösen bei 100° 0.2 g Zellulose nicht mehr oder nur teilweise auf. Der Faserbausch bleibt erhalten, ist jedoch schwarz, wie verkohlt (7 c). Der ungefärbte Gasinhalt läßt erkennen, daß das Brom vollständig verbraucht wurde. Eine Verkohlung wurde auch dann beobachtet, wenn Bromdampf aus der Kapillare austreten konnte. In dem Maß, als die Bromfärbung des Ppropfens infolge der Verflüchtigung des Broms verschwand, färbte er sich von unten her schwarz. Auch bei Versuchen mit Röhrchen, die länger oder weiter waren als die Normalröhrchen, trat meist die Schwarzfärbung ein, und schließlich erfolgte die Verkohlung auch dann, wenn sich der Faserbausch nicht im flüssigen Brom, sondern im Dampfraum befand oder wenn Kalziumkarbonatpulver zugegen war.

Diese Beobachtungen ergaben, daß sich die Baumwollzellulose nur dann glatt auflöst, wenn eine genügende Menge flüssigen Broms vorhanden ist, während sie vom Bromdampf in der Weise angegriffen wird, daß schwarz gefärbte, in Brom unlösliche Stoffe entstehen<sup>7</sup>. Je größer bei gleichbleibender Bromeinwaage der Reaktionsraum ist, desto mehr Brom befindet sich in der Dampfphase, desto ungünstiger liegen also die Verhältnisse für die Auflösung der Zellulose.

Der Einfluß des Kalziumkarbonatpulvers ist in ähnlicher Weise zu erklären: infolge seiner großen Oberfläche saugt es Brom auf und verringert dadurch die Menge, die für die Auflösung der Zellulose zur Verfügung steht.

<sup>7</sup> Ob der in den Röhrchen noch enthaltene Luftsauerstoff dabei eine Rolle spielt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

### 6. Druckentlastung.

Das Öffnen der Röhrchen erfordert wegen der Explosionsgefahr große Vorsicht (Glasmesser, Tiegelzange). — Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf Normalröhrchen mit Normalfüllung (2).

Unmittelbar nach der Druckentlastung entweicht zunächst brenzlich riechender weißer Rauch in geringer Menge. Die Flüssigkeit beginnt nun stark zu schäumen, wodurch ihr Volumen auf das Mehrfache des ursprünglichen ansteigt. Taucht man das Röhrchen mit der Öffnung nach unten in Wasser, so steigt dieses rasch auf und erfüllt das Röhrchen meist vollkommen; es ist also ein in Wasser leicht lösliches Gas entstanden; es konnte leicht als Bromwasserstoff erkannt werden.

Die zähe, braune Flüssigkeit erstarrt in Berührung mit Wasser zu einer zunächst schaumigen, äußerst klebrigen, fadenziehenden Masse ( $M_1$ ) von hell- bis dunkelbrauner Farbe. Ihre Menge und Beschaffenheit wechselt und scheint unter anderem von der Viskosität der ursprünglichen Lösung und von dem vorhandenen *Bromüberschuß* abzuhängen (wobei beides vielleicht in ursächlichem Zusammenhang steht). Je mehr freies Brom die Lösung enthielt und je dünnflüssiger sie war, desto feiner ist der entstehende Niederschlag in der Flüssigkeit verteilt und desto weniger läßt sich davon gewinnen.  $M_1$  riecht eigenartig würzig, welcher Geruch in den wässerigen Anteil übergeht und daher von einem löslichen Stoffe zu stammen scheint.

Um eine rohe Bilanz über die *gasförmigen Reaktionsprodukte* aufzustellen zu können, wurden zunächst einige Röhrchen vor und nach dem Öffnen gewogen. (Im zweiten Falle wurde durch Anbringen einer kleinen Leinenhaube dafür gesorgt, daß etwa entstehende Glassplitter nicht verlorengingen.) Der Gewichtsverlust war bei drei Versuchen 0.25, 0.24 und 0.24 g. Da die Beschickung sich aus 0.1 g Zellulose und 0.5 g Brom zusammensetzte, war es klar, daß dieser Gewichtsverlust vor allem durch als Bromwasserstoff entweichendes Brom bedingt ist.

Danach wurde untersucht, wieviel durch Wasser nicht absorbierbares Gas nach der Reaktion vorhanden ist. Zu diesem Zwecke wurden einige Röhrchen in einer pneumatischen Wanne unter einem Meßglase geöffnet. Bei drei Versuchen wurden 3.8, 2.8 und 2.5 cm<sup>3</sup> Gas erhalten. Da die Röhrchen etwa 5 cm<sup>3</sup> Rauminhalt hatten, ist nicht anzunehmen, daß außer der eingeschlossenen Luftmenge auch nichtabsorbierbare Gase entstehen.

## 7. Die Reaktionsprodukte.

## a) Die wässrige Lösung.

Die wässrige, würzig riechende Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Silbernitrat einen in Ammoniak löslichen Niederschlag, sie enthält somit Bromwasserstoffsäure. Sie ist schwach rechtsdrehend und reduziert FEHLINGSCHE Lösung. Dampft man sie auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen braunen, karamellartigen Rückstand. Alkalien färben die Lösung braun.

Nach alldem dürfte die wässrige Lösung *Glukose* enthalten, die sekundär durch die hydrolytische Wirkung der Bromwasserstoffsäure entstanden sein mag.

Eine durch überschüssiges Brom kreß gefärbte Lösung wurde mit Natriumkarbonat versetzt; sie entfärbte sich vorübergehend, wobei gleichzeitig *Bromoformgeruch* auftrat<sup>8</sup>, färbte sich dann aber wieder braun.

b) Die plastische Masse ( $M_1$ ).

Zersetzt man die viskose Lösung, die man durch Erhitzen von 0·1 g Zellulose mit 0·5 g Brom erhält, mit Wasser, so entsteht eine *zusammenhängende, zähe und sehr klebrige braune Masse* ( $M_1$ ), die sich unter Wasser mit einem Glasstabe verkneten und so bis zu einem gewissen Grade reinigen lässt. Mit der BEILSTEIN-Probe ist in ihr Brom nachzuweisen, ob dieses gebunden oder nur adsorbiert vorliegt, lässt sich vorläufig aber kaum entscheiden. In siedendem Wasser wird  $M_1$  wohl etwas leichter beweglich, aber nicht ausgesprochen flüssig. In Wasser unlöslich, *lässt sich  $M_1$  leicht in Alkohol, Äther, Azeton, Äthylazetat, Amylazetat und Essigsäureanhydrid. Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht oder nur wenig.*

Läßt man die noch feuchte Masse einige Zeit offen stehen, so bildet sich ein Hof, in dem einzelne, anscheinend monokline, farblose Kriställchen mit freiem Auge zu erkennen sind.

Bei der trockenen Destillation (Mikrodestillationskölbchen nach EMICH<sup>9</sup>, Schwefelsäureheizbad) gingen erst bei einer Badtemperatur von 120° Dämpfe über, deren Temperatur von 58° allmählich bis auf 107° stieg. Sie kondensierten sich in dem knieförmigen Ansatz des Kölbchens zu einer hellbraunen, scharf und

<sup>8</sup> Vgl. hiezu J. NORMAN COLLIE, Chem. Centr. 1894, I, S. 579, der die Bildung von Tetrabromkohlenstoff beim Erwärmen von Kohlehydraten mit alkalischen Hypobromiten beobachtete und Bromoform als Zwischenprodukt annimmt.

<sup>9</sup> F. EMICH, Mikrochem. Praktikum, München 1931, S. 36.

brenzlich riechenden, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, die bisher nicht näher untersucht wurde. Der Destillationsrückstand ist kokksartig.

Versetzt man die alkoholische  $M_1$ -Lösung mit Wasser, so entsteht kein zusammenhängender Niederschlag, sondern eine Emulsion, aus der erst durch Zentrifugieren eine braune, zähe Masse abgeschieden wird.

Auch aus den Lösungen, die mit größerem Bromüberschusse hergestellt wurden (0.1 g Zellulose und 0.5 g Brom), wird durch Wasser der Niederschlag nicht als zusammenhängende Masse, sondern in Form von Flocken oder Häuten ausgefällt, die sich unter dem Mikroskope in zahlreiche, zum Teil sehr kleine Tröpfchen auflösen, die schwächer lichtbrechend sind als Wasser.

### *c) Die schwarzen Reaktionsprodukte.*

Die nach 5 b erhaltene schwarze Masse,  $M_2$ , hat eine blättrig-faserige Struktur. Die sehr mürben „Blätter“ erscheinen unter dem Mikroskope braun durchsichtig, ungleichmäßig dick und stark mit Blasen durchsetzt. Die ursprünglichen Fasern sind nicht mehr zu erkennen. Trocknet  $M_2$  an der Luft, so erhält man ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Natronlauge mit brauner Farbe löst.

$M_2$  steht daher den Huminsäuren nahe, die u. a. auch durch Erhitzen von Kohlehydraten mit Säuren entstehen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß FENTON und GOSTLING, die die Bildung von Brommethylfurol bei der Einwirkung von ätherischen oder chloroformischen Lösungen der Bromwasserstoffsäure auf Zellulose beobachteten<sup>10</sup>, angeben, daß 40% des Ausgangsstoffes als schwarzer faseriger Rückstand verbleiben<sup>11</sup>.

### 8. Keratin.

Einige orientierende Versuche wurden auch über das Verhalten des flüssigen Broms gegen Keratin angestellt. Sie zeigten, daß sich das Keratin (Hornspäne) schon bei Zimmertemperatur in einem entsprechenden Überschusse von Brom rasch und vollständig auflöst.

<sup>10</sup> FENTON und GOSTLING, Journ. Chem. Soc. London 79, 1901, S. 361.

<sup>11</sup> GOSTLING, Zeitschr. f. Farben u. Textilind. 3, 1903, S. 191; zit. nach SCHWALBE, S. 343.

### 9. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Frägt man nach den chemischen Vorgängen, die zur Auflösung der Zellulose führen, so wird man durch die Tatsache der Bromwasserstoffentwicklung dazu geführt, eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Brom anzunehmen. So wie bei der Einwirkung von Brom auf Benzol Brombenzol und Bromwasserstoff entsteht, könnte hier unter gleichzeitiger Bromwasserstoffsbildung eine bromierte Zellulose entstehen.

Auch die Tatsache, daß das Reaktionsprodukt in überschüssigem Brom löslich ist, wäre dann verständlich, denn, soweit Fälle einer Löslichkeit in Brom bekannt sind, handelt es sich fast durchwegs um organische oder anorganische Bromverbindungen<sup>12</sup>. Gleichzeitig findet wahrscheinlich ein mehr oder weniger weitgehender Abbau der Zellulose statt, der zum Teil auch auf die Wirkung der bei der Reaktion gebildeten Bromwasserstoffsäure zurückgehen mag.

Es ist vorauszusehen, daß eine etwa gebildete gebromte Zellulose durch Wasser zersetzt werden würde, doch läßt sich kaum voraussagen, zu welchen Produkten eine solche Hydrolyse führt. In Anbetracht der kolloiden und uneinheitlichen Natur der Reaktionsprodukte ist eine Entscheidung über die geäußerten Vermutungen auf Grund von Analysendaten einstweilen nicht möglich.

### 10. Zusammenfassung.

1. Entgegen früheren Angaben, daß die Zellulose von Brom kaum angegriffen würde, wird festgestellt, daß flüssiges Brom unter geeigneten Bedingungen Zellulosefasern vollständig auflösen vermag.

2. In ein 15 cm langes und 5 mm weites Röhrchen eingeschmolzen, löst sich 0.1 g Zellulose in 0.5 g Brom bei 100° in etwa 5—7 Minuten zu einer zähen Flüssigkeit.

3. Die Auflösung geht nicht allmählich vor sich, sondern setzt plötzlich ein. Mit sinkender Temperatur sind zunehmend längere Zeiten zur Auflösung erforderlich, bei Zimmertemperatur bereits mehrere Wochen.

4. Ist im Verhältnis zum Volumen des Faserbausches oder des Rohres zu wenig flüssiges Brom vorhanden, so tritt statt der

<sup>12</sup> Vgl. GMELINS Handbuch, Brom, S. 156.

Auflösung der Zellulose Huminisierung ein (Bildung schwarzer, in Alkali löslicher Massen).

5. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wird Bromwasserstoff gebildet, der im Röhrchen unter starkem Drucke steht.

6. Wird die viskose Flüssigkeit mit Wasser zusammengebracht, so entsteht eine äußerst klebrige, fadenziehende, plastische Masse, die in Alkohol, Äther, Azeton und einigen anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist und, der trockenen Destillation unterworfen, ein in den Grenzen 58—107° siedendes Öl liefert.

7. Auch Keratin ist in überschüssigem flüssigem Brom vollständig löslich.

Der Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel ist der Akademie der Wissenschaften für eine Dotation aus den Erträgnissen der TREITEL-Stiftung zu großem Danke verpflichtet, den er hiemit zum Ausdruck bringt.

# Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

HELLMUT SCHREINER

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 16. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1934)

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Kinetik der Bleichlaugenreaktion und ihrer inversen Reaktionen. Das bisherige Ergebnis dieser Untersuchungen hat der eine von uns vor kurzem zusammengefaßt<sup>1</sup>. Nach letzterem verläuft die Reduktion der Chlorsäure und Bromsäure überwiegend nach dem Zeitgesetze:

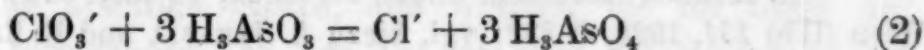
$$-\frac{d[XO_3']}{dt} = K_1 [XO_3'] [H^+]^2 [Y], \quad (1)$$

wo X Chlor oder Brom und Y Chlor, Brom oder Jod bedeutet. Das gibt *sechs Zeitgesetze* von der Form (1), deren Koeffizienten  $K_1$  nur zu einem Teile aus vorliegenden Messungen bekannt sind und im folgenden neu ermittelt wurden.

Die Zusammensetzung der wässerigen Lösungen unserer Reaktionsgemische ist in Molen je Liter angegeben. Auf diese Einheiten und auf die Minute als Zeiteinheit beziehen sich auch die Werte der Koeffizienten  $K_1$ . Die Meßtemperatur ist 25°.

## Die Reduktion der Chlorsäure.

Wir haben diese Reaktion bei Gegenwart von *arseniger Säure* als Abfangmittel für die entstehenden Reaktionsprodukte vorgenommen. Als *Bruttoreaktion* verläuft alsdann der Vorgang:

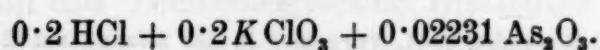


<sup>1</sup> A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 232.

Unsere Messungen in salzsaurer Lösung bestätigten die Beobachtungen von H. KUBINA<sup>2</sup>: Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Konzentration der arsenigen Säure *unabhängig* und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen von  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$  und  $\text{H}'$  wird in *verdünnter* Salzsäure durch die Gleichung (1) geregelt, in *konzentrierterer* Salzsäure aber wächst die Geschwindigkeit nach einer *höheren Potenz* der Wasserstoffionenkonzentration als nach der *zweiten*.

Die Aufklärung der letzteren Erscheinung haben wir vertagt. Das Ergebnis einer Messung in *verdünnter Salzsäure* gibt die folgende Tabelle wieder.

1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$V$	$V_1 - V_2$	$10^4 R$
—	44.25	—	—
28850	38.45	5.80	2.01
28490	32.43	6.02	2.11
41980	22.95	9.48	2.26
28810	16.58	6.37	2.21
28800	10.02	6.56	2.28

Zur Analyse wurden  $50 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches mit  $\text{NaHCO}_3$  fixiert und die noch vorhandene arsenige Säure titriert. Ihr Äquivalent in Kubikzentimetern  $0.1 \text{ n}$  Jodlösung findet sich unter  $V$ . Da alle Konzentrationen des Zeitgesetzes (1) so gut wie konstant sind, ist  $R = V_1 - V_2/t_2 - t_1$  die *konstante* Geschwindigkeit. In der Tat ist  $R$  genügend konstant. Aus dem Mittel von  $R$  berechnet sich für  $K_1$  in unseren Einheiten:

$$K_1 = \frac{2 \cdot 17 \cdot 10^{-4}}{3000 \cdot 0.2^4} = 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert  $K_1 = 4 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$  ( $24.8^\circ$ ), welcher sich aus den Messungen von H. KUBINA berechnet. W. C. BRAY<sup>3</sup> fand für dieselbe Reaktion, aber mit KJ als Abfangmittel,  $K_1 = 1.8 \cdot 10^{-4}$  bei  $30^\circ$  in guter Übereinstimmung. Unser obiges Reaktionsgemisch, bei  $55^\circ$  gemessen, ergab  $K_1 = 0.0023$ . Die Geschwindigkeit ist also von der Temperatur stark abhängig.

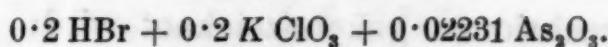
Die Reduktion von Chlorat bei Gegenwart von Bromwasserstoff

<sup>2</sup> H. KUBINA, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 131, 1922, S. 232; vgl. hiezu A. SKRABAL und R. RIEDER, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 113.

<sup>3</sup> W. C. BRAY, J. physic. Chem. 7, 1903, S. 92.

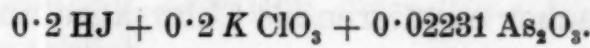
und Jodwasserstoff folgt ihrer Geschwindigkeit nach aus den beiden folgenden analog ausgeführten Messungen.

### 2. Versuch.



$t$	$V$	$10^4 R$	$10^3 x$	$10^5 k$
0	44.25	—	0.12	—
2890	42.90	4.67	0.57	3.07
16040	34.60	6.31	3.34	3.19
22865	28.83	8.45	5.26	3.12
29135	22.30	10.41	7.44	3.14
33490	16.60	13.09	9.34	3.32
37250	11.35	13.96	11.09	3.12
41597	4.55	15.64	13.36	3.08

### 3. Versuch.



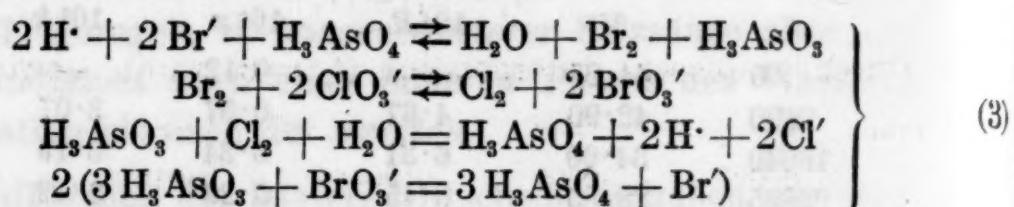
$t$	$V$	$10^2 R$	$10^3 x$	$10^4 k$
0	43.46	—	0.39	—
423	38.85	1.09	1.92	2.24
940	32.86	1.16	3.92	2.16
1462	26.53	1.21	6.03	2.02
1963	20.00	1.30	8.21	1.97
2390	13.42	1.54	10.40	2.11
2633	9.54	1.60	11.69	2.04
2933	2.46	1.97	14.05	2.35

Die Bruttoreaktion ist auch hier die der Gleichung (2), und da die Konzentration der die Geschwindigkeit beeinflußenden Stoffe so gut wie konstant ist, war ein *konstantes R* zu erwarten. Die Messungen zeigen jedoch ein *ansteigendes R*. Der Anstieg ist namentlich in Versuch 2 sehr deutlich und sicher *reell*.

Die Reaktion der Bruttogleichung (2) muß also in Versuch 2 und 3 *autokatalytisch*, d. h. durch die *Reaktionsprodukte* der Bruttoreaktion beschleunigt werden, als da sind Chlorion und Arsensäure. Das Chlorion wirkt zwar beschleunigend gemäß Zeitsgesetz (1), doch ist diese Beschleunigung gegenüber der der Reaktion durch Bromion bzw. Jodion erteilten Beschleunigung verschwindend klein. Also ist die *Arsensäure* der wirksame Autokatalysator. Sie kann durch Wasserstoffionen beschleunigen, weil sie eine stärkere Säure ist als die arsenige Säure, aus welcher sie im Zuge der Bruttoreaktion hervorgeht. In der Tat ist aber die Zunahme der Azidität gegenüber der von vornherein vorhandenen verschwindend

klein. Die Beschleunigung durch die Arsensäure muß daher auf ihre *oxydierende Wirkung* zurückgeführt werden.

Diese Überlegungen machen folgenden Mechanismus wahrscheinlich, der im Falle der Reaktion des Versuches 2 durch folgende Zwischenreaktionen gekennzeichnet wird:



Der Verlauf der ersten Reaktion in (3) läßt sich experimentell erweisen: In einer Lösung einer 0,2 n HBr scheidet Arsensäure Brom aus. Das Reaktionsgemisch des Versuches 2 ließ aber, insolange noch arsenige Säure vorhanden war, *keine* Bromfärbung erkennen. Also muß das Brom sich zu Stoffen umsetzen, die die arsenige Säure rascher oxydieren als Chlorsäure und vollkommener als Brom. Das ist der Fall, wenn sich das zwischengebildete Brom nach der zweiten Gleichung in (3) umsetzt. Der Verlauf dieser oder ähnlicher Reaktionen ist aus der Literatur bekannt. Das nach der zweiten Reaktion entstehende Chlor und Bromat oxydieren arsenige Säure rascher als Chlorat und vollkommener als Brom. Das summarische Ergebnis der Reaktionen in (3) ist aber die Bruttoreaktion (2).

Setzen wir die Geschwindigkeit der Reaktionen in (3) versuchsweise der ersten Potenz von  $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$  proportional — die anderen Konzentrationen der Bruttogleichung (2) sind konstant oder, wie die von Chlorion, belanglos — so resultiert die Zeitgleichung:

$$-\frac{d[\text{ClO}_3']}{dt} = K_1 [\text{H} \cdot]^2 [\text{ClO}_3'] [\text{Br}'] + k [\text{H}_3\text{AsO}_4]$$

oder, wenn wir setzen:

$$\begin{aligned} K_1 [\text{H} \cdot]^2 [\text{ClO}_3'] [\text{Br}'] &= \lambda = \text{konst.}, \\ [\text{H}_3\text{AsO}_4] &= x, \end{aligned}$$

wo  $x$  die Konzentration von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  in Äquivalenten von Chlorat ist:

$$\frac{dx}{dt} = \lambda + kx.$$

Die Integration für ein Wertepaar von  $x$  und  $t$  ergibt:

$$\left. \begin{array}{l} k(t_2 - t_1) = \ln \frac{\varepsilon + x_2}{\varepsilon + x_1} \\ \varepsilon = \frac{\lambda}{k} \end{array} \right\}$$

Diese Gleichung enthält das unbekannte  $\varepsilon$  implizite. Setzen wir aber diese Gleichung für zwei *gleiche* Zeitintervalle  $t_2 - t_1 = t_4 - t_3$  an, so folgt das  $\varepsilon$  nach:

$$\varepsilon = \frac{x_2 x_3 - x_1 x_4}{(x_1 + x_4) - (x_2 + x_3)}.$$

Durch graphische Interpolation ( $t_1 = 0$ ) wurde gewonnen:

(3)	Versuch	$t_2 = t_3$	$t_4$	$x_2 = x_3$	$x_4$	$\varepsilon$
	2	20000	40000	0.00440	0.01245	0.00474
	3	1500	3000	0.00620	0.01420	0.01503

und mit diesem  $\varepsilon$  wurde in die Berechnung von  $k$  eingegangen. Die befriedigende Konstanz von  $k$  erweist die Zulässigkeit unserer Annahme. Bei der rascheren Jodid-Chloratreaktion ist das Glied  $kx$  gegenüber  $\lambda$  kleiner als bei der langsameren Bromid-Chloratreaktion und daher bei ersterer Reaktion die autokatalytische Beschleunigung weniger merklich.

Für die Bromid-Chloratreaktion berechnet sich:

$$K_1 = \frac{3 \cdot 15 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 74 \cdot 10^{-3}}{0 \cdot 2^4} = 9 \cdot 3 \cdot 10^{-5},$$

ein Geschwindigkeitskoeffizient, der bisher noch nicht gemessen wurde.

Für die Jodid-Chloratreaktion ergibt sich:

$$K_1 = \frac{1 \cdot 503 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 12 \cdot 10^{-4}}{0 \cdot 2^4} = 0 \cdot 0020.$$

W. C. BRAY fand nach einer anderen Meßmethode und unter anderen Versuchsbedingungen den etwas kleineren Wert 0.0013 bei 30°.

Somit ergibt sich nach unseren Messungen bei 25° für die Geschwindigkeit der Reduktion des Chlorats bei Gegenwart von Chlorid, Bromid und Jodid das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{ClO}_3']}{dt} = [H^+]^2 [\text{ClO}_3'] \left\{ 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} [\text{Cl}^-] + 9 \cdot 3 \cdot 10^{-5} [\text{Br}^-] + 2 \cdot 0 \cdot 10^{-3} [\text{J}^-] \right\} \quad (4)$$

Bei gleicher Halogenidkonzentration verhalten sich also die Geschwindigkeiten dieser drei Nebenwirkungen wie 1 : 2.07 : 44.4. Bezeichnen wir die Konzentrationsverhältnisse, unter welchen die Geschwindigkeiten der drei Reaktionen einander *gleich* sind, als

den „Schwerpunkt“ der drei Nebenwirkungen, so ist im Schwerpunkt:

$$[\text{Cl}'] = 0 \cdot 6638 \sigma$$

$$[\text{Br}'] = 0 \cdot 3212 \sigma$$

$$[\text{J}'] = 0 \cdot 0150 \sigma,$$

wenn  $\sigma$  die Summe der drei Halogenidkonzentrationen ist.

### Die Reduktion der Bromsäure.

Die Reaktion verläuft sehr viel rascher als die Reduktion der Chlorsäure. Die Messung der Bromid-Bromsäurereaktion wurde in Versuch 4 bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel vorgenommen, so daß



wieder Bruttoreaktion ist. Da wegen der Raschheit der Reaktion die Konzentration von Bromat und HBr wesentlich kleiner gewählt werden mußte, konnte die autokatalytische Beschleunigung des Vorganges durch das entstehende Bromid nicht mehr vernachlässigt werden. Die Reaktion verläuft alsdann nach der Differentialgleichung:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a-x)(b+x) \\ k &= K_1 [\text{H}']^2 \end{aligned} \right\}$$

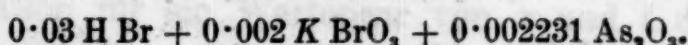
wo  $(a-x)$  die Konzentration des Bromats und  $b$  die Anfangskonzentration des Bromions bedeutet.

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$(a+b)k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(a-x_1)(b+x_1)}{(a-x_2)(b+x_1)},$$

und der mit gemeinen Logarithmen berechnete Wert von  $k$  ist in der Tabelle unter  $k'$  angeführt. Die Konzentration von HBr mußte gegenüber  $\text{As}_2\text{O}_3$  relativ groß gewählt werden, wenn die Azidität konstant sein sollte. In der Tabelle bedeutet  $V$  den Verbrauch an Kubikzentimetern 0.01 n Jodlösung je 50 cm<sup>3</sup> Probe.

#### 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	20	15	15	15	20	30	25
$V$	—	41.15	32.23	26.87	21.68	17.43	12.13	5.83
$10^3 x$	—	0.119	0.417	0.595	0.768	0.910	1.087	1.297
$10^3(a+b)k'$	—	3.96	3.63	3.96	3.68	3.96	3.88	3.72

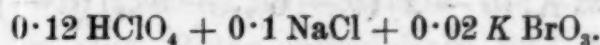
Somit berechnet sich für die Geschwindigkeitskonstante der Bromid-Bromatreaktion:

$$K_1 = \frac{3 \cdot 81 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 303}{0 \cdot 032 \cdot 0 \cdot 03^2} = 304.$$

Die Jodid-Bromatreaktion und die Chlorid-Bromatreaktion konnten nach dem bisher geübten Verfahren ( $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel) *nicht* gemessen werden. Die Bruttoreaktion wäre hier abermals die Gleichung (5), deren Verlauf den Verlauf der Bromid-Bromatreaktion nach sich zieht. Somit wäre die Geschwindigkeit der Bromatreduktion nach den relativen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten immer durch *zwei* Koeffizienten bestimmt gewesen, die in den Integralgleichungen implizite aufscheinen. Die Genauigkeit der Messungen ist jedoch zu gering, um das Anlegen eines komplizierten Rechenapparates zu rechtfertigen.

Es wurde daher ein Analysenverfahren gewählt, bei welchem das im Zuge der Reaktionen entstehende *Halogen jodometrisch* bestimmt wurde. Zur Vermeidung der Halogenverflüchtigung wurden die Proben in einem Röhrchen eingeschmolzen. In der Flüssigkeit der Einschlußrohre schwamm ein engeres, offenes Röhrchen, in dem sich die aus dem Basifizierungsmittel ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) und Jodkalium bestehende Fixierlösung befand. Zur Fixierzeit wurden die Proberöhrchen durchgeschüttelt, geöffnet und das gebildete Jod titriert. Zum Vergleich wurde auch die Bromid-Bromatreaktion nach diesem Verfahren gemessen. Als Säure wurde Perchlorsäure gewählt, die gegenüber verdünnten Lösungen von Halogenid inert ist. Unter  $V$  befindet sich der Verbrauch an Kubikzentimetern  $0 \cdot 01 \text{ n}$  Thiosulfat je  $25 \text{ cm}^3$  Probe.

### 5. Versuch.



$t_2 - t_1$	--	147	136	180	360	551
$V$	0.50	5.95	10.60	15.25	22.60	30.60
$10^3 x$	0.033	0.397	0.707	1.017	1.507	2.040
$10^{-4} k$	--	1.61	1.60	1.28	1.11	0.88

### 6. Versuch.

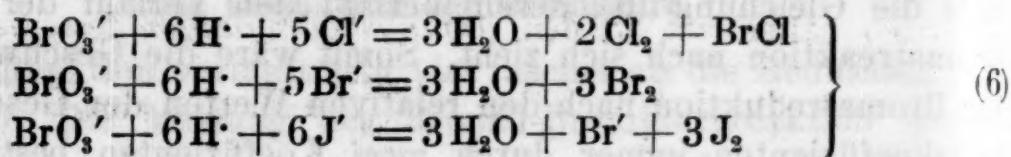


$t_2 - t_1$	--	282	579	1079	2326	5779
$V$	0.25	3.20	6.65	10.15	12.80	13.80
$10^4 x$	0.167	2.133	4.433	6.767	8.533	9.200
$10^{-4} k$	--	5.58	5.17	5.14	3.32	0.75

## 7. Versuch.

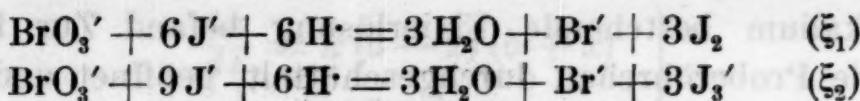
0.006 HClO <sub>4</sub> + 0.006 KJ + 0.001 KBrO <sub>3</sub>							
$t_2 - t_1$	—	270	580	1070	2333	5780	15760
$V$	0.30	3.10	5.55	7.00	8.30	9.40	10.20
$10^4 x$	0.200	2.067	3.700	4.667	5.533	6.267	6.800
$10^{-6} k$	—	1.162	1.147	0.827	0.661	0.462	0.239
$10^{-6} \lambda$	—	1.86	1.97	1.66	1.66	1.72	1.80

Als Bruttoreaktionen der drei Versuche wurden angenommen:



so daß die Reaktanten in den drei Reaktionsgemischen in äquivalenten Mengen zugegen wären. Die Konstante  $k$  der *vierten Ordnung* müßte alsdann konstant sein. Tatsächlich zeigt sie in allen drei Messungen ein Gefälle. Unsere Annahme scheint daher nicht erfüllt zu sein. Der Grund ist in den drei Messungen ein ähnlicher.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei Versuch 7. Nach der bekannten Lage des Trijodiongleichgewichtes, das wir als eingestellt annehmen dürfen, haben wir *zwei* Bruttoreaktionen:



mit den Umsatzvariablen  $\xi_1$  und  $\xi_2$  und dem *Gesamtumsatz*:

$$x = \xi_1 + \xi_2.$$

Drücken wir alle Konzentrationen in Molen je Liter aus und beziehen wir auch die Geschwindigkeitskonstante  $K_1$  auf diese Einheiten, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) (b - 6\xi_1 - 9\xi_2) (c - 6x)^2$$

und ferner:

$$\begin{array}{l} [\text{J}_2] = 3\xi_1 \quad [\text{J}_3] = 3\xi_2 \quad [\text{J}] = b - 6\xi_1 - 9\xi_2 \\ [\text{J}_2] [\text{J}'] = \delta [\text{J}_3'], \end{array}$$

wo  $\delta$  die Gleichgewichtskonstante des Trijodiongleichgewichtes ist.

Aus den Gleichungen folgt für die Geschwindigkeit als Funktion des *Gesamtumsatzes*:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x) (c - 6x)^2 & \left[ b - 9x - \frac{1}{2}(b + \delta - 9x) + \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{4}(b + \delta - 9x)^2 + 3\delta x} \right], \end{aligned}$$

welche Gleichung *zwei* Grenzfälle erkennen läßt:

$$\delta = 0 \quad [J_2] = 0 \quad \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)(c - 6x)^2(b - 9x)$$

$$\delta = \infty \quad [J_3'] = 0 \quad \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)(c - 6x)^2(b - 6x),$$

welch letzterer durch Reihenentwicklung der Quadratwurzel gewonnen wird.

Zur Vereinfachung der Rechnung und in genügender Annäherung halten wir an den Anfangsbedingungen fest, dann wird:

(6)

$$\frac{[J_2]}{[J_3']} = \frac{\xi_1}{\xi_2} = \frac{\delta}{[J']} = \frac{0 \cdot 0013}{0 \cdot 006} = 0 \cdot 2 \doteq \text{konst.}$$

äquivalenten sie in daher ein

Nach  
ir als  
en:

s und  
e Ein-

s ist.  
ktion

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \lambda (a - x)^3 (\beta - x) \\ \lambda &= 6^2 \cdot 8 \cdot 5 K_1 \quad \beta = \frac{b}{8 \cdot 5} = \frac{0 \cdot 006}{8 \cdot 5} \end{aligned} \right\}$$

welche Gleichung leicht zu integrieren ist.

Die Rechnung zeigt, daß  $\lambda$  in Versuch 7 genügend konstant ist. Es röhrt dies davon her, daß 8·5 von 9 nur wenig verschieden und damit  $\xi_1$  klein gegenüber  $\xi_2$  ist. Wir haben im wesentlichen nur eine Bruttoreaktion. Somit berechnet sich aus dem Mittelwert von  $\lambda$ :

$$K_1 = \frac{1 \cdot 78 \cdot 10^6}{6^2 \cdot 8 \cdot 5} = 5800.$$

Dieser Wert ist nur unwesentlich größer als der von R. H. CLARK<sup>4</sup> gefundene:  $K_1 = 4900$ .

Verfahren wir in ähnlicher Weise bei der Reaktion des Versuches 6, so wird  $[Br'] = b - 5 \cdot 43 x$ ,  $\beta - a$  eine *kleine* Differenz und die Berechnung von  $\lambda$  *ungenau*. Kleine Differenzen treten auch auf, wenn wir zwecks Integration die Quadratwurzel der exakten Formel in eine *Reihe* entwickeln und letztere mit dem quadratischen Gliede in  $x$  abbrechen. Hinzukommt noch, daß wir bei der Bromreaktion neben  $Br_3'$  auch noch das Polybromidion  $Br_5'$  zu berücksichtigen hätten<sup>5</sup>. Ähnliches gilt für die Reaktion des Versuches 5. Wir umgehen die Schwierigkeiten, wenn wir bei Versuch 5 und 6 in erster Annäherung *Äquivalenz* zwischen Halogenid und Bromat annehmen und das  $K_1$  aus den *Anfangswerten* von  $k$  berechnen.

<sup>4</sup> R. H. CLARK, J. physic. Chem. 10, 1906, S. 679.

<sup>5</sup> G. JONES und S. BAECKSTRÖM, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 1517.

Alsdann folgt für die Bromid-Bromatreaktion:

$$K_1 = \frac{5 \cdot 37 \cdot 10^4}{5 \cdot 6^2} = 298$$

in guter Übereinstimmung mit dem aus Versuch 4 berechneten Wert. Als Mittel aus beiden Messungen nehmen wir den abgerundeten Wert  $K_1 = 300$  an.

Für die Chlorid-Bromatreaktion folgt:

$$K_1 = \frac{16 \cdot 0}{5 \cdot 6^2} = 0 \cdot 09.$$

Somit resultiert für die Bromatreduktion das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}']^2 \{0 \cdot 09 [\text{Cl}'] + 300 [\text{Br}'] + 5800 [\text{J}']\} \quad (7)$$

Die Koeffizienten dieser Nebenwirkung verhalten sich wie 1 : 3330 : 64.500, sie sind also differenzierter als bei der Chlorat-reduktion. Ferner ist bei der Chloratreaktion der Abstand von  $\text{Br}'$  und  $\text{J}'$ , bei der Bromatreaktion der Abstand von  $\text{Cl}'$  und  $\text{Br}'$  der größere.

Für den *Schwerpunkt* der drei Nebenwirkungen in (7) berechnet sich:

$$[\text{Cl}'] = 0 \cdot 9996845 \sigma$$

$$[\text{Br}'] = 0 \cdot 0003000 \sigma$$

$$[\text{J}'] = 0 \cdot 0000155 \sigma.$$

Aus diesen Zahlen folgt, daß die Chlorionkonzentration etwa 3000mal größer sein muß als die Bromionkonzentration, wenn die Konstante der Chlorid-Bromatreaktion gemessen werden soll. Die Messung der letzteren Reaktion bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$  als Abfangmittel ist daher wegen des entstehenden Bromions nicht durchführbar. Noch weniger läßt sie sich in einer Bromid-Chloridlösung messen, und die von dem einen von uns<sup>6</sup> aus einem solchen Reaktionsgemisch berechnete Konstante der Chlorid-Bromatreaktion konnte keinen richtigen Wert ergeben. Der damals berechnete Wert ist durch die Elektrolytwirkung vorgetäuscht.

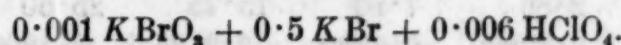
Die Geschwindigkeiten unserer Reaktionen sind in hohem Maße von der Elektrolytkonzentration abhängig. Für die Bromid-Bromatreaktion haben das vor kurzem H. A. YOUNG und W. C. BRAY<sup>7</sup> gezeigt. Unser oben gefundener Wert  $K_1 = 300$  gilt für

<sup>6</sup> A. SKRABAL und R. RIEDER, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 123.

<sup>7</sup> H. A. YOUNG und W. C. BRAY, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 4284.

verdünnte Lösungen. In konzentrierten Lösungen von  $KBr$  findet man andere Werte, was aus Versuch 8 hervorgeht.

8. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	40	60
$V$	1.35	3.96	8.10	14.95	23.61
$10^4 (a-x)$	9.8875	9.6700	9.3250	8.7542	8.0325
$10^{-3} k$	—	2.32	2.02	1.94	2.04

Das ausgeschiedene Brom wurde jodometrisch bestimmt. Der Verbrauch  $V$  bezieht sich auf Kubikzentimeter 0.01  $n$  Thiosulfat je 200  $cm^3$  Probe. Das  $k$  ist die Konstante dritter Ordnung, da die Bromidkonzentration *konstant* gesetzt werden kann. Aus Versuch 8 berechnet sich:

$$K_1 = \frac{2 \cdot 08 \cdot 10^3}{6^2 \cdot 0 \cdot 5} = 115,$$

also ein viel *kleinerer* Wert als der für verdünnte Lösungen  $K_1 = 300$ .

Bei sehr hoher Bromidkonzentration kann aber auch ein neues Zeitgesetz in Erscheinung treten. Neben dem Zeitgesetz (1) besteht nämlich noch ein weiteres Zeitgesetz der Halogenatreaktion von der Form:

$$-\frac{d [XO_3']}{dt} = K_2 [XO_3'] [H^+]^2 [Y] [Z'], \quad (8)$$

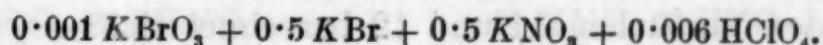
das für die Jodatreaktion das vorherrschende ist. Daher soll für die Bromid-Bromatreaktion *allgemein*:

$$-\frac{d [BrO_3']}{dt} = [BrO_3'] [H^+]^2 \{ K_1 [Br'] + K_2 [Br']^2 \} \quad (9)$$

gelten, und wie der eine von uns<sup>1</sup> dargelegt hat, kann das *zweite* Glied der Zeitgleichung (9) bei *hoher* Bromidkonzentration möglicherweise merklich werden.

Um die Gleichung (9) zu prüfen, haben wir Versuche bei *hoher* Bromidkonzentration angestellt und die *Elektrolytwirkung* des Kaliumbromids durch einen ähnlichen, aber inerten Elektrolyten (Kaliumnitrat) *ausbalanciert*.

9. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	30	40
$V$	1.00	3.47	7.82	13.65	20.52
$10^4 x$	0.0833	0.2892	0.6518	1.1375	1.7100
$10^{-3} k$	—	2.18	2.09	2.15	2.28

## 10. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	20	30	40
$V$	2.86	7.80	15.75	25.50	34.30
$10^4 x$	0.2388	0.6500	1.3125	2.1250	2.8583
$10^{-3} k$	—	4.72	4.53	4.79	4.35

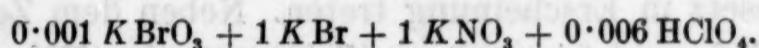
Die Elektrolytkonzentration in diesen beiden Versuchen ist gleich, die Bromionkonzentration in Versuch 10 aber doppelt so groß als in Versuch 9, die Geschwindigkeitskonstante *etwas mehr* als doppelt so groß. Berechnen wir aus diesen Versuchen die Geschwindigkeitskonstanten der Gleichung (9), so ergibt sich:

$$K_1 = 114.0 \quad K_2 = 13.7$$

und für den *Schwerpunkt* der Nebenwirkung  $[\text{Br}'] = K_1 : K_2 = 8.3$ .

Um uns zu vergewissern, daß dieses Verhältnis reell ist, haben wir zwei weitere Messungen bei *noch höherer* Bromidkonzentration angestellt.

## 11. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	10	15	20	25
$V$	2.90	8.30	15.11	22.32	29.70
$10^4 x$	0.2417	0.6917	1.2592	1.8600	2.4750
$10^{-3} k$	—	5.21	5.16	5.01	5.14

## 12. Versuch.



$t_2 - t_1$	—	5	5	15	15
$V$	3.50	9.21	14.22	25.72	34.30
$10^4 x$	0.2917	0.7675	1.1850	2.1433	2.8583
$10^{-3} k$	—	11.22	11.38	11.10	11.36

Die Konstante  $k$  in Versuch 10 ist etwas kleiner als in Versuch 11 und die in Versuch 8 etwas kleiner als die in Versuch 9 bei gleicher Konzentration von Bromion. Bei *sehr hoher* Elektrolytkonzentration *wächst* die Geschwindigkeit wieder ein wenig mit der Elektrolytkonzentration.

Aus den Versuchen 11 und 12 berechnet sich:

$$K_1 = 128.5 \quad K_2 = 14.0$$

und für den Schwerpunkt  $[\text{Br}'] = 9.2$ . Das  $K_2$  ergibt sich aus beiden Doppelversuchen so gut wie identisch und scheint also reell zu sein.

Nehmen wir aus diesen Zahlen das Mittel, so folgt für die Bromid-Bromatreaktion in konzentrierten Lösungen von  $KBr$  rund:

$$\frac{-d[BrO_3']}{dt} = [BrO_3'][H^{\cdot}]^2 \left\{ 120[Br'] + 14[Br']^2 \right\} \quad (10)$$

mit dem Schwerpunkt der Nebenwirkung  $[Br'] \sim 9$ .

Setzen wir voraus, daß der gleiche Schwerpunkt auch für die verdünnten Lösungen gilt, so folgt für letztere:

$$\frac{-d[BrO_3']}{dt} = [BrO_3'][H^{\cdot}]^2 \left\{ 300[Br'] + 34[Br']^2 \right\} \quad (11)$$

Nach den nunmehr vorliegenden Messungen ergibt sich also für die Reduktionsgeschwindigkeit des *Halogenats* durch das *gleichartige* Halogenid das Zeitgesetz:

$$\frac{-d[XO_3']}{dt} = [XO_3'][H^{\cdot}]^2 \left\{ K_1[X'] + K_2[X']^2 \right\} \quad (12)$$

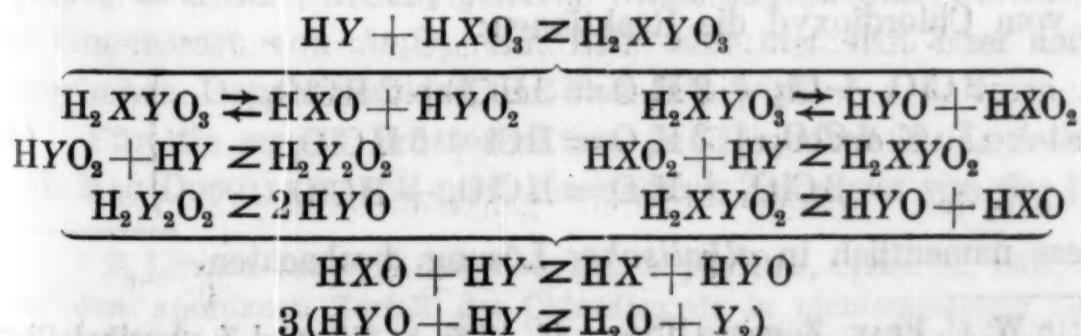
mit folgenden Konstantenwerten und Schwerpunkten der Nebenwirkung (12):

X	Cl	Br	J
$K_1$	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	300	$2 \cdot 4 \cdot 10^4$
$K_2$	$(2 \cdot 10^{-13})$	34	$7 \cdot 6 \cdot 10^{10}$
$[X']$	$(2 \cdot 10^8)$	9	$3 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$

Der Wert von  $K_2$  der Chlorreaktion und der des Schwerpunktes sind aus anderen kinetischen und statischen Daten berechnet<sup>1</sup> und als vorläufige Werte anzusehen. Es mag vielleicht auffallen, daß — in logarithmischer Zählung — die Schwerpunkte der drei Nebenwirkungen *gleich weit*, und zwar um *sieben* Zehnerpotenzen, auseinanderliegen.

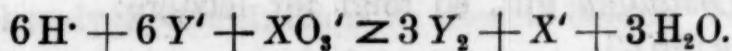
### Der Reaktionsmechanismus.

Den Mechanismus des  $K_1$ -Gesetzes und des  $K_2$ -Gesetzes hat der eine von uns<sup>1</sup> im Zusammenhang mit der inversen Reaktion der Halogenatbildung in den Bleichlaugen eingehend dargelegt. Sind die an der Reaktion beteiligten Halogene *ungleich*, so ist dieser Mechanismus, z. B. des Zeitgesetzes (1):

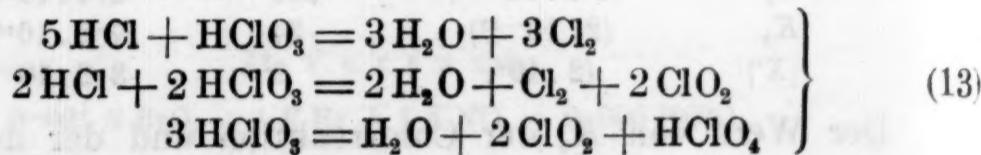


wo z. B.  $X = Cl$  und  $Y = J$  bedeutet.

Das Zeichen  $\geq$  besagt, daß im stationären Zustande die betreffende Reaktion im laufenden Gleichgewichte, das Zeichen  $\leq$ , daß die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Den starken Säuren  $HY$  und  $HXO_3$  sind ihre Dissoziationsgleichgewichte  $H^+ + Y' \geq HY$  und  $H^+ + XO_3' \geq HXO_3$  vorgelagert. Aus diesem Schema folgt dann das Zeitgesetz (1) und die Bruttogleichung:

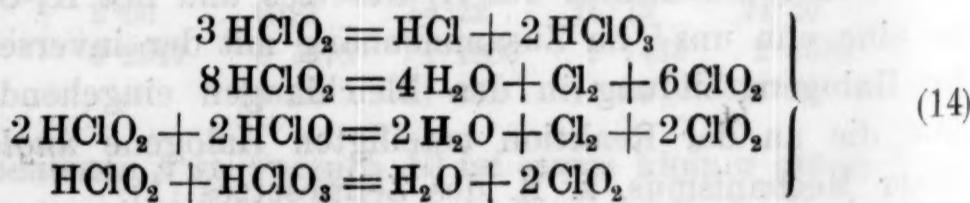


Bei der Halogenid-Halogenatreaktion entstehen also die freien Halogene oder Verbindungen der Halogene untereinander. Anders bei der Chlorid-Chloratreaktion. Nach sehr alten Beobachtungen, die namentlich am Grazer Institut von LEOPOLD VON PEBAL und seinem Mitarbeiter G. SCHACHERL gemacht worden sind, entsteht bei dieser Reaktion immer auch *Chlordioxyd*  $ClO_2$ . Wenn wir von der Sauerstoffbildung absehen, kann die Chlorid-Chloratreaktion nach W. C. BRAY<sup>8</sup> mit abnehmender Konzentration von  $HCl$  nach folgenden Bruttogleichungen vor sich gehen:

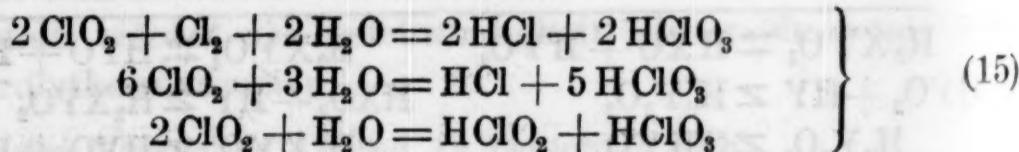


Die Ursache dieser Mannigfaltigkeit des Reaktionsverlaufes ist wohl darin gelegen, daß von den Chlorsauerstoffverbindungen nicht nur das  $ClO_2$ , sondern — gemessen an den Verhältnissen beim Brom und Jod — auch die chlorige Säure  $HClO_2$  *relativ stabil* ist.

Was das Verhalten dieser beiden Stoffe in *saurer* Lösung anlangt<sup>8</sup>, so lassen sich von der chlorigen Säure die Zerfallsreaktionen:



und vom Chlordioxyd die Reaktionen:



letztere namentlich in *alkalischer* Lösung, beobachten.

<sup>8</sup> W. C. BRAY, Z. anorg. Chem. 48, 1906, S. 217, und Z. physikal. Chem. 54, 1906, S. 463, 569 u. 731.

ie be-  
-, daß  
Säuren  
z HY  
t dann

die  
inder.  
bach-  
PEBAL  
ent-  
n wir  
reak-  
n HCl

(13)

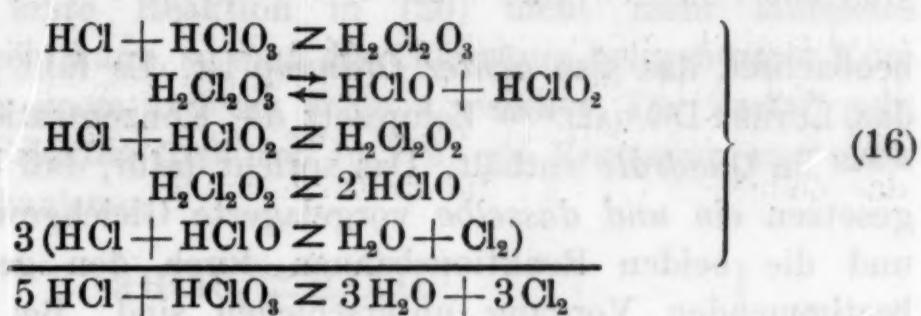
aufes  
ngen  
beim  
l ist.  
; an-  
reak-

(14)

(15)

em.

Der *ersten* Bruttoreaktion in (13) entspricht das Reaktionsschema:

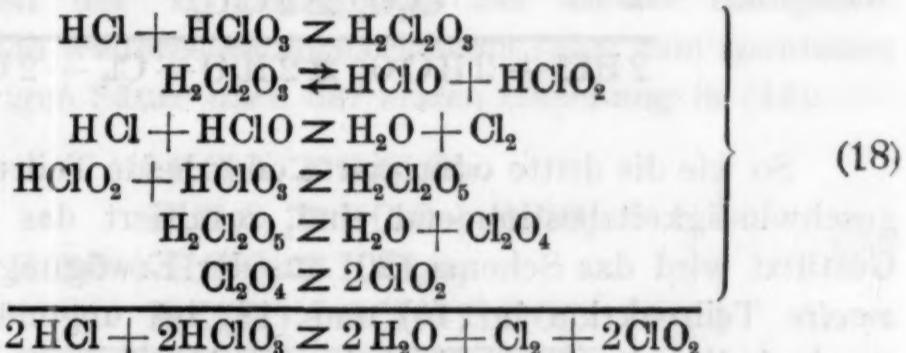


das zu dem Zeitgesetz führt:

$$\frac{-d[\text{ClO}_3']}{dt} = K_1 [\text{ClO}_3'] [\text{H}']^2 [\text{Cl}']. \quad (17)$$

Wir wollen letzteres, da es zuerst von W. C. BRAY aufgedeckt wurde, das BRAYSCHEN Zeitgesetz benennen.

Mit *abnehmender* Konzentration von HCl wird die chlorige Säure nach der dritten Teilreaktion in (16) nicht mehr genügend rasch abgefangen, so daß eine *neue Reaktionsfolge*:



zustande kommt, die zur *zweiten* Reaktionsgleichung in (13) als Bruttoreaktion führt. Die *drei letzten* Gleichungen in (18) ergeben die *letzte* Gleichung in (14). Die Umkehrung der ganzen Reaktionsfolge in (18) ergibt die *erste* Reaktion in (15). Das Zeitgesetz der Reaktionsfolge (18) ist abermals das BRAYSCHEN (17), nur die *Bruttoreaktionen* sind in (16) und (18) andere.

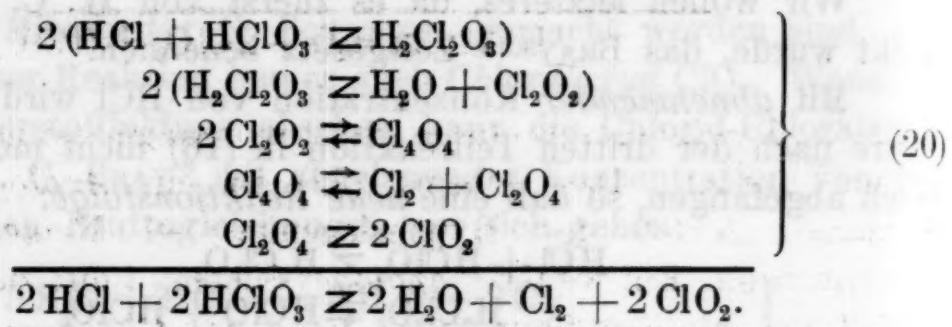
Das Zeitgesetz (17) wird dann zu beobachten sein, wenn die Reaktionsprodukte der zeitbestimmenden Reaktion  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HClO}_2$  *gehörig rasch abgefangen* werden, was bei Gegenwart von  $\text{As}_2\text{O}_3$ , HJ, HBr oder *viel* HCl oder anderen chemischen Depolarisatoren der Fall sein wird.

Für die *zweite* Bruttoreaktion in (13) haben R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL<sup>9</sup> auch noch ein anderes Zeitgesetz von der Form:

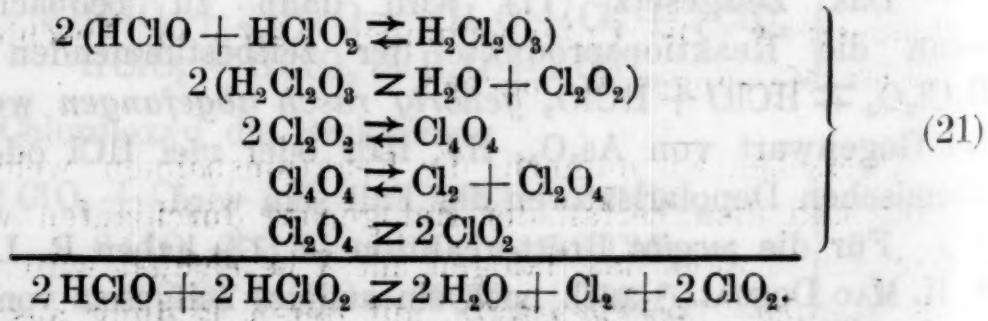
<sup>9</sup> R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL, Z. physikal. Chem. 62, 1908, S. 199. Über den spontanen Zerfall des Chlordioxyds in nichtwässriger Lösung, siehe R. LUTHER und R. HOFFMANN, Z. physikal. Chem., BODENSTEIN-Festband, 1931, S. 755.

$$-\frac{d[\text{ClO}_3]}{dt} = K [\text{ClO}_3]^2 [\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^2 \quad (19)$$

beobachtet, das also *achter Ordnung* ist. Es fällt sofort auf, daß das LUTHER-DOUGALLSCHE Zeitgesetz die Konzentrationen des BRAY-SCHEN im *Quadrat* enthält. Das spricht dafür, daß bei beiden Zeitgesetzen *ein und dasselbe* vorgelagerte Gleichgewicht aufscheint und die beiden Reaktionsbahnen durch den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang unterschieden sind. Bei der BRAY-SCHEN Reaktion wird letzterer *erster*, bei der LUTHER-DOUGALLSCHE *zweiter* Ordnung sein. Diese Überlegung führt zu folgendem Reaktionsschema für die LUTHER-DOUGALLSCHE Reaktion:

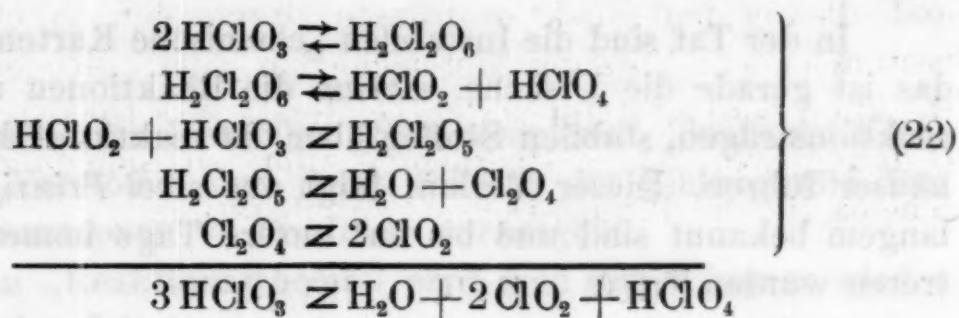


So wie die dritte oder vierte oder beide Teilreaktionen in (20) geschwindigkeitsbestimmend sind, resultiert das Zeitgesetz (19). Gestützt wird das Schema (20) aus der Erwägung heraus, daß die *zweite* Teilreaktion in (16) und (18) bei ungenügender Abfanggeschwindigkeit ihrer Reaktionsprodukte zu einem *laufenden Gleichgewichte* werden muß, so daß das Zwischenprodukt  $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$  nunmehr auf dem in (20) vorgezeichneten Wege abfließen kann. Für diese Annahme spricht auch der von BRAY beobachtete *rasche* Verlauf der *dritten* Reaktion in (14), welche nach den Mechanismen (16), (18) und (20) in folgende Teilvergänge zerlegt werden muß:

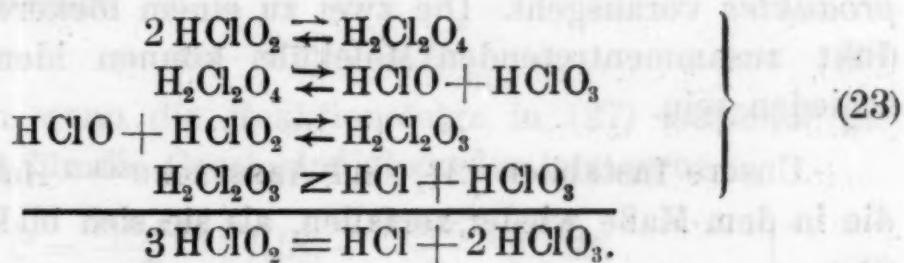


Die *wechselseitigen* Beziehungen zwischen dem BRAY-SCHEN und dem LUTHER-DOUGALLSCHE Zeitgesetz sind noch nicht näher untersucht.

(19) Wenn schließlich die Konzentration von HCl so klein ist, daß die *erste* Reaktion in (20) nicht mehr laufendes Gleichgewicht sein kann, so muß die Chlorsäure bei gehöriger Konzentration nach einem anderen Schema zerfallen. Der Zerfall geht dann nach der *dritten* Reaktion in (13) als Bruttovorgang nach folgendem Mechanismus:

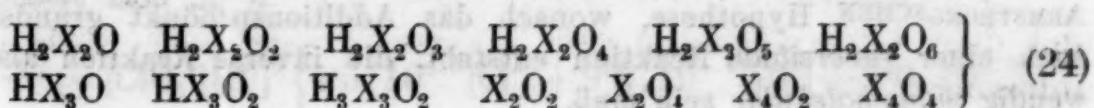


(20) vor sich. Das Zeitgesetz dieses Bruttovorganges ist noch nicht gemessen worden. Das Schema (22) ist ein *Analogon* zu dem spontanen Zerfall der Hypohalogenite bei *kleiner* Halogenidkonzentration. Ein weiteres *analoges* Schema führt zum spontanen Zerfall der chlorigen Säure nach der *ersten* Gleichung in (14):

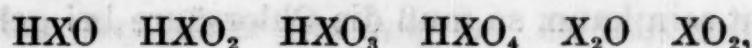


(21) Mit Hilfe der in unsere Reaktionswege aufgenommenen instabilen Zwischenstoffe lassen sich auch die übrigen Bruttoreaktionen in (14) und (15) leicht deuten. Diese Deutungen sind jedoch vorläufige. Die endgültige Lösung des Problems hat die genaue Kenntnis der Zeitgesetze der Reaktionen von  $\text{HClO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  zur Voraussetzung. Die Untersuchungen wären im Anschluß an die BRAYSCHEN Messungen zu machen.

Übersehen wir nunmehr die Reaktionsbahnen, welche bei der Bildung und dem Zerfall der Halogenate durchlaufen werden, so stoßen wir — wenn das Halogen mit X bezeichnet wird — auf folgende *instabile Zwischenstoffe*, auf deren Bildung aus den Zeitgesetzen geschlossen werden kann:



Diese „*Instabilen*“ sind von anderer Bauart als die *stabilen, isolierbaren Stoffe*:



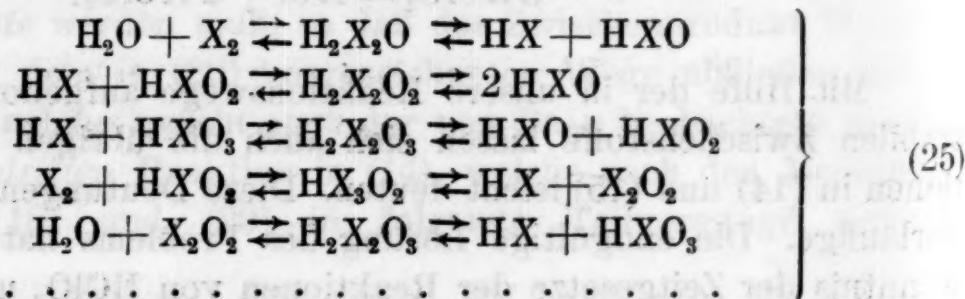
und *gegen* die Existenz dieser Instabilen mag sich nicht nur das „chemische Gefühl“, sondern auch die Strukturchemie und „Molekülbaulehre“ wenden.

In der Tat sind die Instabilen „chemische Kartenhäuser“, und das ist gerade die Ursache, *warum* die Reaktionen zwischen den reaktionsträgen, stabilen Stoffen über die reaktionsfähigen Kartenhäuser führen. Dieser Verlauf folgt aus *zwei Prinzipien*, die seit langem bekannt sind und bis auf unsere Tage immer wieder vertreten wurden<sup>10</sup>:

1. Das van't HOFFSCHE „*Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen*“. Es besagt, daß die Urreaktionen *monomolekular* und *bimolekular* sind. Urreaktionen höherer Ordnung sind unwahrscheinlich, d. h. sie verlaufen gegenüber den ersten zu langsam.

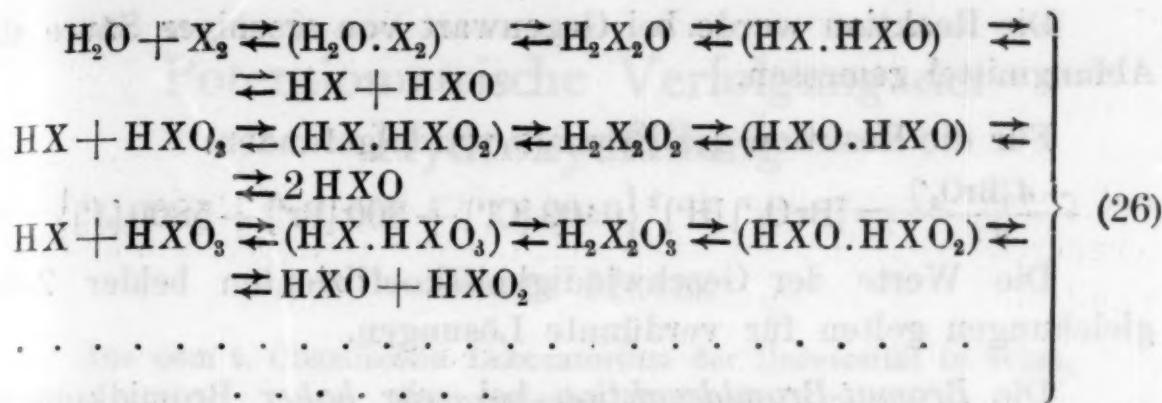
2. Die „ARMSTRONGSCHE Hypothese“. Sie besagt, daß der Weiterreaktion *zweier* Moleküle die Bildung eines *Additionsproduktes* vorausgeht. Die zwei zu einem lockeren Additionsprodukt zusammentretenden Moleküle können identisch oder verschieden sein.

Unsere Instabilen (24) sind ARMSTRONGSCHE *Additionsprodukte*, die in dem Maße wieder zerfallen, als sie sich bilden:



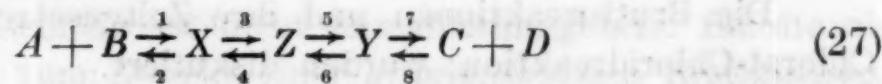
Die Reaktionsfolgen in (25) verlaufen sehr wahrscheinlich wieder über Zwischenstufen, indem für (25) zu setzen ist:

<sup>10</sup> Vgl. u. a. J. BRODE, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 214; E. BRUNNER, Z. physikal. Chem. 52, 1905, S. 89; R. LUTHER und F. H. MAC DOUGALL, Z. physikal. Chem. 62, 1908, S. 235; F. RASCHIG, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 2088; J. M. KOLTHOFF, Z. anal. Chem. 60, 1921, S. 343; W. MANCHOT und H. SCHMID, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 98. J. BRODE ist der Auffassung, daß es nur *bimolekulare* Urreaktionen gibt. Das steht aber in Widerspruch mit der ARMSTRONGSCHEN Hypothese, wonach das Additionsprodukt grundsätzlich nach einer *reversiblen* Reaktion entsteht, die inverse Reaktion also notwendig *monomolekular* sein muß.



wo die *geklemmerten* Instabilen „Stoßkomplexe“, „kritische Komplexe“ oder „Vorstoffe“ sind, deren Bildung der Bildung und dem Zerfall der **ARMSTRONGSCHEN** Produkte vorausgeht.

In einem „Reaktionsschema“ wird man daher immer wieder auf die Reaktionsfolge:



stoßen, wo  $Z$  ein ARMSTRONGSCHES Additionsprodukt und  $X$  und  $Y$  Vorstoffe sind. Ferner kann  $A$  mit  $B$  und  $C$  mit  $D$  identisch sein. Weil  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  instabil sind, wird sich die Reaktionsfolge (27) wie die *Direktreaktion*:



verhalten. Denn wenn die Reaktionsfolge in (27) *stationär* geworden ist, folgt für die Geschwindigkeit der letzteren:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \frac{k_1 k_3 k_5 k_7}{\Phi} [A][B] - \frac{k_2 k_4 k_6 k_8}{\Phi} [C][D] \\ \Phi &= k_2 k_4 k_6 + k_2 k_4 k_7 + k_2 k_5 k_7 + k_3 k_5 k_7 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

also ein Ausdruck von der gleichen Form wie der für die Direktreaktion:

$$\xi' = \mathbf{x}_1 [A][B] - \mathbf{x}_2 [C][D]. \quad (30)$$

Bei der Deutung der experimentell gefundenen Zeitgesetze wird man sich diesen Sachverhalt vor Augen halten müssen.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Reduktionsgeschwindigkeit von Chlorat und Bromat durch Chlorid, Bromid und Jodid in saurer Lösung gemessen.

Für die Reaktion des Chlorats wurde gefunden (Minute als Zeiteinheit und 25°):

$$\frac{-d[\text{ClO}_3']}{dt} = [\text{ClO}_3'][\text{H}^+]^2 \left\{ 4.5 \cdot 10^{-5} [\text{Cl}'] + 9.3 \cdot 10^{-5} [\text{Br}'] + 2.0 \cdot 10^{-3} [\text{J}'] \right\}$$

Die Reaktion wurde bei Gegenwart von arseniger Säure als Abfangmittel gemessen.

Für die Reaktion des Bromats wurde gefunden:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}^+]^2 \{0.09 [\text{Cl}'] + 300 [\text{Br}'] + 5800 [\text{J}']\}$$

Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten beider Zeitgleichungen gelten für verdünnte Lösungen.

Die *Bromat-Bromidreaktion* bei sehr *hoher* Bromidkonzentration verläuft nach dem Zeitgesetz einer Nebenwirkung. Auf verdünnte Lösungen extrapoliert, lautet das Zeitgesetz der Nebenwirkung:

$$-\frac{d[\text{BrO}_3']}{dt} = [\text{BrO}_3'] [\text{H}^+]^2 \{300 [\text{Br}'] + 34 [\text{Br}']^2\}$$

Die Bruttoreaktionen und ihre Zeitgesetze, namentlich der Chlorat-Chloridreaktion, wurden diskutiert.

# Potentiometrische Verfolgung der Hydroxydfällung

von

ERICH HAYEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien,  
Anorganische Abteilung

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 20. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1934)

Die genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Fällung von Metallhydroxyden ist für die analytische Chemie von großer Wichtigkeit. Diese Kenntnis ist nicht nur richtunggebend für die alkalische Fällung zum Zwecke einer gravimetrischen Bestimmung, sondern auch für die Neutralisation jeder sauren Metallsalzlösung und besonders für den Versuch einer alkalimetrischen Bestimmung eines Metalls. Bei allen diesen Reaktionen macht sich der Einfluß des Anions mehr oder weniger unangenehm bemerkbar, da das Hydroxyd kaum jemals ganz davon frei erhalten wird. Im folgenden sollen nun die Bedingungen diskutiert werden, unter denen es möglich ist, Fällungsprodukte definierter Zusammensetzung zu erhalten, und Beispiele an Hand potentiometrischer Titrationen in Metallsalzlösungen gegeben werden, welche für eine praktische Auswertung geeignet sind.

Derartige Titrationen sind schon von mehreren Autoren ausgeführt worden<sup>1</sup>, besonders von H. T. S. BRITTON<sup>2</sup>. Diese Ergebnisse können aber, unter anderem wegen der Vernachlässigung des Einflusses des Anions, teilweise nur als grobe Annäherung gelten, wie weiter unten genauer erörtert wird. Nicht besprochen wird hier der Einfluß der Adsorption, welche zeitweilig als alleinige Ursache der wechselnden Zusammensetzung der Hydroxydfällungen betrachtet wurde<sup>3</sup>.

Zum Verständnis dieser Reaktionen ist zunächst wesentlich, daß Verbindungen zwischen Metallsalz und Hydroxyd, welche als Zwischenprodukt der Hydroxydfällung meistens auftreten und als „basische Salze undefinierter Zusammensetzung“ bekannt sind, be-

<sup>1</sup> Literatur bei H. u. W. BILTZ, Quantitative Analyse 1930, S. 57.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 2148 ff.

<sup>3</sup> Vgl. I. M. KOLTHOFF, Maßanalyse, Bd. I., 1930, S. 170.

sonders bei den zweiwertigen Metallen leicht in wohldefinierter kristallisierter Form aus Metallsalz und Oxyd in wässriger Lösung hergestellt und ihre Existenzgebiete mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden exakt festgelegt werden können. Solche Untersuchungen<sup>4</sup> zeigten nun, daß im allgemeinen in den verdünntesten Lösungen das Hydroxyd stabil ist, in den konzentrierteren basischen Salze (B. S.) mit abnehmendem Hydroxydgehalt. Die untere Gleichgewichtskonzentration eines B. S., d. h. die einzige Salzkonzentration, bei welcher nach der Phasenregel im System Metalloxyd-Salz-Wasser B. S. und Hydroxyd gleichzeitig stabil sind, zeigt direkt an, welche Zusammensetzung (B. S. oder Hydroxyd) das erste Fällungsprodukt bei Zusatz von OH' zur reinen Salzlösung haben muß. Für Zinkchlorid gilt z. B. (bei 40°), daß bis zur Normalität 0·146 das Hydroxyd, von da bis 13·5 n das  $\frac{4}{5}$ -basische Salz  $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bei höheren Konzentrationen das  $\frac{1}{2}$ -basische  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$  stabil ist. Es wird also beim Zusatz von Hydroxylion zu einer reinen Zinkchloridlösung entsprechend diesen Grenzwerten Hydroxyd oder B. S. fallen. Die strukturelle Übereinstimmung solcher Fällungsprodukte mit auf anderem Wege hergestelltem B. S. wurde von W. FEITKNECHT<sup>5</sup> röntgenographisch festgestellt.

Derselbe Autor hat ferner nachgewiesen<sup>6</sup>, daß es möglich ist, für die B. S. ebenso wie für andere schwerlösliche Salze Löslichkeitsprodukte abzuleiten. Daraus ergibt sich, daß der Beginn der Ausfällung eines B. S. nicht nur von der Hydroxylionenkonzentration (besser der Aktivität) und, wie oben gezeigt, von der Metallionenkonzentration, sondern auch von der Konzentration des Anions abhängt. Diese Abhängigkeit macht sich in hohem Maße bei schwächer basischen Salzen wie beim  $\frac{1}{2}$ -basischen Bleichlorid  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCl}_2$  bemerkbar, dessen Löslichkeitsprodukt definiert ist durch  $L = [\text{aPb}^{\text{v}}]^2 \cdot [\text{aOH}']^2 \cdot [\text{aCl}']^2$ , weniger bei stark basischen Verbindungen wie bei dem obigen Zinksalz, wo die Chlorionenkonzentration nur in einer vergleichsweise niederen Potenz auftritt:  $L = [\text{aZn}^{\text{v}}]^5 \cdot [\text{aOH}']^8 \cdot [\text{aCl}']^2$ .

Es ist also die Zusammensetzung des entstehenden B. S. außer von der Metallsalzkonzentration auch von der Konzentration des etwa gleichzeitig vorhandenen Salzes mit gleichem Anion abhängig, bzw. von vorhandener gleichioniger freier Säure, welche

<sup>4</sup> E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 207, 1931, S. 41; 210, 1933, S. 241; 216, 1934, S. 315.

<sup>5</sup> W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta 16, 1933, S. 1302.

<sup>6</sup> l. c.

vor der Ausfällung neutralisiert wird. Es ist infolgedessen möglich, ein Metall als basisches Salz auszufällen, auch dann, wenn bei Zusatz des Alkalis wegen zu geringer Salzkonzentration nur Hydroxyd fallen sollte (wie in dem oben angeführten Falle des Zinkchlorides aus unter  $0 \cdot 147\text{ n}$  Lösungen), wenn man genügend Anion zusetzen kann, so daß das Löslichkeitsprodukt des B. S. überschritten wird.

Es wird ferner auch in den Fällen, wo zwar zu Beginn der Fällung das  $L$  des B. S. überschritten, durch Verschwinden der Metallionen aber bald nicht mehr erreicht wird, durch Zusatz eines bestimmten Anions die praktisch vollständige Ausfällung eines Metalles als B. S. möglich sein.

Die Hydroxylionenkonzentration, bei welcher die Fällung eines Metallions beginnt, wird im allgemeinen für jedes seiner Salze verschieden sein und außerdem von der Konzentration<sup>7</sup> von Metall und Anion abhängen. Der Einfluß des Anions wird nur in den seltenen Fällen ganz verschwinden, wo als erste Fällung nicht B. S., sondern gleich Hydroxyd auftritt (z. B. bei den Salzen des Magnesiums), d. h. wenn das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxydes früher erreicht wird als das des basischen Salzes.

An dieser Stelle sei kurz auf die oben erwähnten Arbeiten von H. T. S. BRITTON eingegangen. Dieser Autor hat in mehreren Veröffentlichungen über elektrometrische Verfolgung der Hydroxydfällung berichtet und kommt zu dem Schluß<sup>8</sup>, daß die Wasserstoffionenkonzentration beginnender Fällung unabhängig sei vom Anion und wenig beeinflußt werde von der Metallsalzkonzentration. Nach obigen Feststellungen sind diese Beobachtungen zumindest ungenau. Für die Fällungsgebiete von basischen Bleisalzen aus Chlorid und Nitratlösung beträgt der Unterschied z. B. etwa zwei Zehnerpotenzen der Wasserstoffionenkonzentration. Dies kann aus dem unten abgebildeten Diagramm entnommen werden, welches für die Differenz der Potentialwerte von gleichkonzentrierten Bleichlorid- und -nitratlösungen, bei beginnender Fällung, gegen eine Kalomelektrode etwa 100 Millivolt anzeigt, entsprechend einem Unterschied im  $p_h$  von zwei Stufen. Da die entsprechenden Versuche teilweise mit einer Sauerstoffelektrode ausgeführt wurden, sind absolute Angaben über das  $p_h$  des Fäl-

<sup>7</sup> Der Einfluß der Konzentration wurde schon von I. M. KOLTHOFF und T. KAMEDA bei  $\text{ZnSO}_4$  festgestellt. Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1931, S. 837.

<sup>8</sup> I. c. S. 2120.

lungsgebietes nicht möglich.) Fällungsgebiete für die Hydroxyde anzugeben ist überhaupt in sehr vielen Fällen unmöglich, da die ersten Fällungsprodukte sehr häufig B. S. sind, so bei Hg- und Pb-Salzen immer, ferner bei  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  usw. Auf der Nichtbeachtung dieser Tatsachen beruht auch die mangelnde Übereinstimmung der von BRITTON berechneten Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde mit den Werten anderer Autoren (vgl. FEITKNECHT l. c.).

Schließlich ist es auch nicht zulässig, aus dem Nichtauftreten eines B. S. während der Fällung mit  $\text{NaOH}$  auf dessen Nichtexistenz zu schließen, wie dies in einer anderen Veröffentlichung desselben Autors<sup>9</sup> geschehen ist. So existiert außer dem  $\frac{2}{3}$ -basischen Kupferchlorid sehr wohl auch ein  $\frac{1}{2}$ -basisches  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ , welches aber nur aus konzentrierten  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen entstehen kann<sup>10</sup>, da nur da sein großes Löslichkeitsprodukt erreicht wird.

Um ein Metall in Form eines B. S. mit potentiometrischer Indikation bestimmen zu können, müssen außer der Forderung, daß praktisch alles Metall als B. S. ausfällt, noch andere Voraussetzungen erfüllt sein. Vor allem muß das B. S. gegen Lauge eine gewisse Beständigkeit zeigen, da sonst nach der vollständigen Ausfällung bei weiterem Zusatz von Hydroxylion eine Umwandlung des B. S. in Hydroxyd stattfindet, was eine Verwischung des Potentialsprunges zur Folge hätte. Ferner darf das Fällungsgebiet nicht zu nahe bei dem erreichbaren alkalischen bzw. saueren Grenzgebiet liegen, wie dies z. B. einerseits bei den Erdalkalien, anderseits beim Eisen der Fall ist, da sonst der End- bzw. der Anfangssprung der Fällung zu unscharf wird, besonders weil bei derartigen Titrationen in verdünnter Lösung mit unter 0.1 n  $\text{NaOH}$  gearbeitet werden muß.

### Versuche.

Zur Ausführung der Titrationen in Bleisalzen wurde zuerst die Antimonelektrode nach UHL und KESTRANEK<sup>11</sup> verwendet und im geschlossenen Gefäß unter Durchleiten von Stickstoff titriert. In dem *Diagramm* ist außer den zugefügten Kubikzentimetern  $\text{NaOH}$  die Potentialdifferenz in Millivolt gegen eine zweite Antimonelektrode in 0.1 n Natronlauge, ebenfalls mit  $\text{N}_2$  gerührt, ange-

<sup>9</sup> H. T. S. BRITTON, Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 2796.

<sup>10</sup> E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 210, 1933, S. 241.

<sup>11</sup> A. UHL und W. KESTRANEK, Monatsh. Chem. 44, 1924, S. 29, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 132, 1923, S. 29.

geben. Kurve 1 zeigt die Titration einer 0.0521 *n* Bleichloridlösung mit 0.0485 *n* Natronlauge. Die Fällung beginnt sofort bei einem *p*<sub>*h*</sub> zwischen 4 und 5, dieses ändert sich während der Fällung nur wenig und springt nach der Beendigung um etwa fünf *p*<sub>*h*</sub> Stufen. Kurve 2 zeigt dasselbe in einer mit  $\text{HNO}_3$  und etwas  $\text{KNO}_3$  ver-

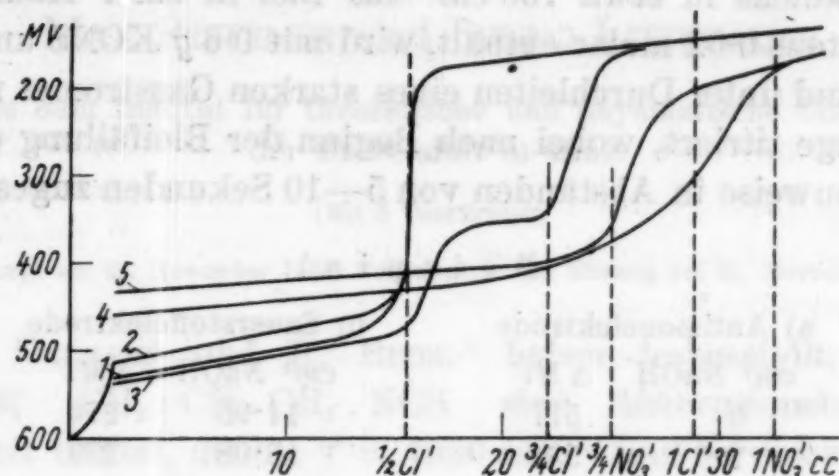


Fig. 1.

setzten Lösung. Der Sprung nach Bildung des  $\frac{1}{2}$ -basischen Salzes ist in beiden Fällen sehr scharf und kann gut zur Bestimmung des Bleies benutzt werden, noch besser eignet sich dazu das Rhodanid, wie weiter unten beschrieben wird. Kurve 3 zeigt eine Versuchsreihe, in welcher Bleichlorid der Normalität wie bei 1 mit verschiedenen Mengen NaOH je 4 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt wurde. Das  $\frac{1}{2}$ -basische Salz ist gegen einen größeren Überschuß von Lauge nicht stabil und geht in das  $\frac{3}{4}$ -basische über.

Kurve 4 zeigt die Titration in einer 0.0583 *n* Bleinitratlösung. Sie verläuft flach und läßt keinen scharfen Sprung erkennen, da zunächst basisches Bleisalz entsteht, nach einiger Zeit aber das Löslichkeitsprodukt des Bleihydroxyds erreicht wird und dieses ausfällt, während gleichzeitig das B. S. in Hydroxyd umgewandelt wird. Auch die Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in der Nitratlösung<sup>12</sup> verursacht eine Verwischung der Potentialsprünge. Kurve 5 zeigt dieselbe Bleinitratlösung, mit einem Überschuß von  $\text{KNO}_3$  versetzt. Der Sprung nach Ausfällung des  $\frac{3}{4}$ -basischen Bleinitrats tritt jetzt deutlich hervor, weil infolge der hohen Nitrationenkonzentration das gesamte Pb als B. S. gefällt wird.

Bestimmung des Bleies neben Cd, Zn, Mg, Ca, Ba.

Zur Bestimmung des Bleies in Gegenwart von anderen Metallen eignet sich das basische Chlorid nicht, weil dabei der Sprung

<sup>12</sup> E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. 219, 1934, S. 296.

um 2% zu früh eintritt. In dem Rhodanid wurde ein geeigneteres Salz gefunden, welches auch neben den genannten Metallen Fehlergrenzen von 0.6% ergibt. Das Blei fällt als  $Pb(OH)_2 \cdot Pb(CNS)_2$ , so daß die Hälfte der äquivalenten Menge Lauge zur Fällung verbraucht wird. Es wird nach folgender Vorschrift gearbeitet: Die Lösung, welche in etwa 100 cm<sup>3</sup> das Blei in einer Konzentration von höchstens 0.02 molar enthält, wird mit 0.6 g KCNS und 1 g KCl versetzt und unter Durchleiten eines starken Gasstromes mit 0.05 n Natronlauge titriert, wobei nach Beginn der Bleifällung die Lauge nur tropfenweise in Abständen von 5—10 Sekunden zugesetzt wird.

#### B e i s p i e l:

a) Antimonelektrode		b) Sauerstoffelektrode	
cm <sup>3</sup> NaOH	Δ MV	cm <sup>3</sup> NaOH	Δ MV
0	577	14.98	274
7	533	15.08	270
7.60	511	15.16	262
7.90	496	15.26	256
7.94	493		
7.98	490	15.33	256
8.01	484		
8.40	484	29.31	253
		29.40	251
22.26	448	29.49	240
22.35	444	29.58	240
22.45	432		
22.53	408		
22.61	395		
	22.49	29.44	
	7.99	15.16	
	<hr/> 14.50	<hr/> 14.28	
soll	14.42 cm <sup>3</sup>	soll	14.22 cm <sup>3</sup>
Fehler	+ 5.5%	Fehler	+ 4.2%

Die in der Probe enthaltene Bleimenge kann 10—40 cm<sup>3</sup> 0.05 n NaOH entsprechen. Die Fremdmetalle können in einer Gesamtkonzentration von etwa 0.1 normal enthalten sein.

#### Zusammenfassung.

Es ist möglich, durch Zusatz von Alkalosalzen mit entsprechendem Anion die Fällung von Metallen durch Hydroxylion so zu leiten, daß basische Salze definierter Zusammensetzung entstehen. Auf diesem Wege können Metalle potentiometrisch bestimmt werden. Die Bestimmung von Blei neben Cd, Zn, Mg, Ca und Ba wird beschrieben.

# Die Ultraviolettabsorption der Senföl- und der Rhodanidgruppe

Von

MAX PESTEMER und BRUNO LITSCHAUER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

R. KREMAN und R. RIEBL<sup>1</sup> haben festgestellt, daß das *Allylsenföl*  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$  eine Absorptionsbande im Ultraviolett besitzt, die bei  $\nu' = 4020 \text{ mm}^{-1}$  und bei einem Wert des Extinktionskoeffizienten  $\log \epsilon = 3.10$  ihr Maximum hat. Es war von Interesse, zu erfahren, ob der Träger dieser Absorptionsbande in der Isothiozyanat- (Isorhodanid-, Senföl-) Gruppe — NCS oder in der — C = C-Doppelbindungsgruppe zu suchen sei. Das letztere ist zwar unwahrscheinlich, weil die Absorption durch eine Äthylengruppe in aliphatischer Kette bei wesentlich höheren Wellenzahlen, z. B. bei Hexylen<sup>2</sup> ungefähr bei  $\nu' = 5500 \text{ mm}^{-1}$ , auftritt, jedoch wäre eine bathochrome Wirkung durch die Isothiozyanatgruppe, die dann selbst nicht absorbieren müßte, von vornherein nicht ausgeschlossen. Zur Klärung dieser Frage wurde die Absorption des *Äthylsenföls*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$  und des *Methoxymethylsenföls*  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$  gemessen.

Das *Äthylsenföl* stammte von Kahlbaum und wurde durch mehrmaliges Umdunsten bei stark gekühlter Vorlage unter verminderter Druck (15 mm) und der Temperatur von 86—88° C weiter gereinigt. Für die Einwaagen wurde frisch gereinigte Substanz verwendet, die Lösung stets im Dunklen aufbewahrt, um sie vor Zersetzung zu bewahren.

Das *Methoxymethylsenföl* wurde in Anlehnung an die Darstellungsweise von JOHNSON und GUEST<sup>3</sup> unter Verzicht auf die im Einschlußrohr fast quantitativ verlaufende Umsetzung bei normalem Druck hergestellt. Es wurde Monochlormethyläther mit einem Überschuß von Kaliumrhodanid in wasserfreiem Benzol unter guter Rückflußkühlung am Wasserbad 10 Stunden lang erhitzt. Wegen der hohen Empfindlichkeit des Äthers gegen Feuchtigkeit war der

<sup>1</sup> R. KREMAN und R. RIEBL, Z. physikal. Chem. (A) 165, 1933, S. 374.

<sup>2</sup> J. STARK und Mitarbeiter, Jahrest. Radioakt. u. Elektr. 10, 1913, S. 139 ff.

<sup>3</sup> T. B. JOHNSON und H. H. GUEST, Am. Chem. J. 41, 1909, S. 337, vgl. Chem. Centr. I, 1909, S. 1547.

Reaktionsraum mit einem Chlorkalziumrohr abgeschlossen. Etwas Kaliumjodid wurde zur Reaktionsbeschleunigung zugesetzt. Ausbeute an Rohsenföl rund 30 %. Die weitere Reinigung wurde durch oftmalige fraktionierte Destillation unter verminderter Druck erreicht. Die Siedepunkte zeigten schließlich genügende Konstanz. Eine Mikrosiedepunktsbestimmung der für die Messung verwendeten Fraktion ergab 135° C bei 730 mm Hg.

Die Meßergebnisse, die mit Hilfe einer früher beschriebenen quantitativen photographischen Methode\* bei den beiden genann-

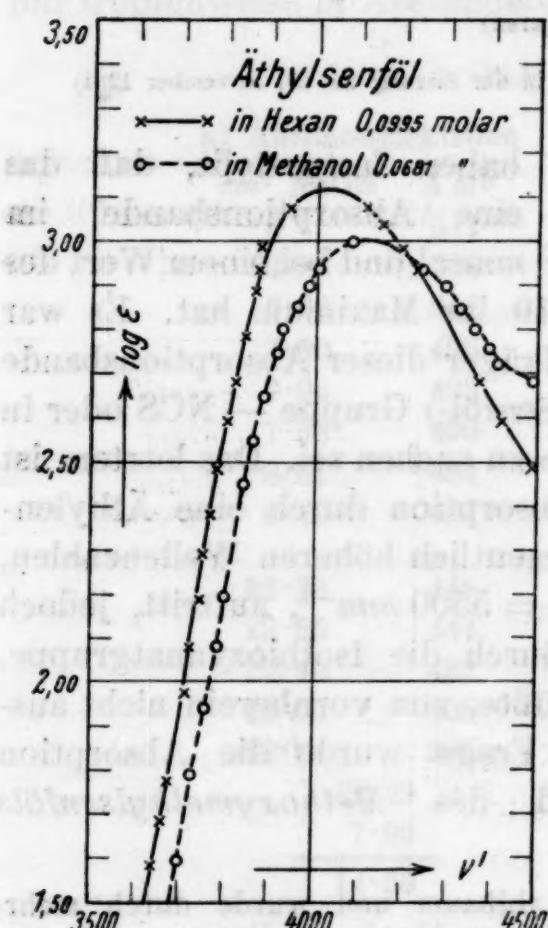


Fig. 1.

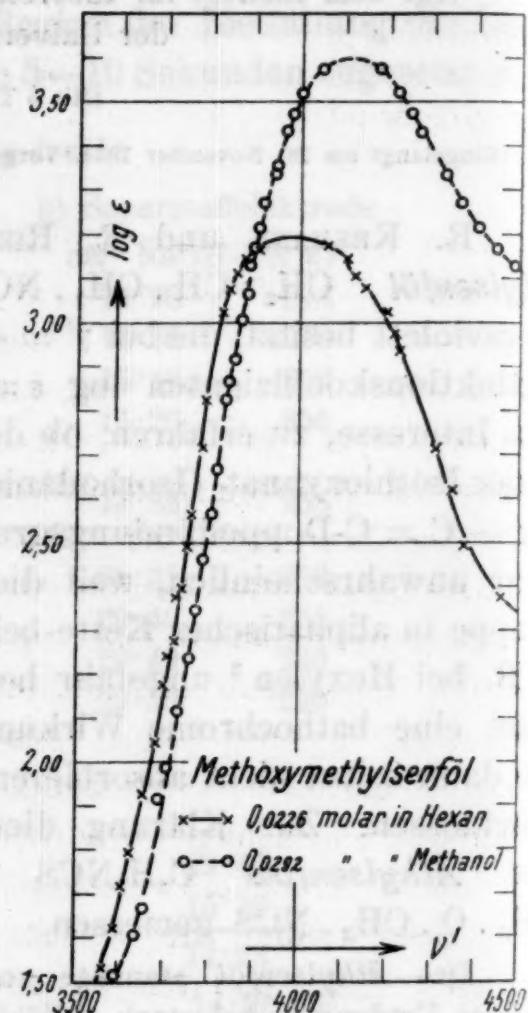


Fig. 2.

ten Stoffen erhalten wurden, sind in Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. In Tabelle 1 sind die Lagen der Absorptionsmaxima dieser beiden Stoffe sowie von Allylsenföl und der im folgenden zu besprechenden eingetragen.

In Fig. 3 ist zu Vergleichszwecken die Absorptionskurve von Allylsenföl nach den Messungen von R. KREMMANN und R. RIEBL wiedergegeben. Man sieht, daß die Absorptionsbanden von Äthyl- und Allylsenföl in Hexan sich sehr wenig voneinander unterscheiden.

\* Vgl. M. PESTEMER und O. GÜBITZ, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 426, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 143, 1934, S. 340.

Tabelle 1.

Substanz	Lage des Maximums in	
	Hexan	Methanol
Äthylsenföl . . . . .	$\nu' = 4020$ $\log \epsilon = 3 \cdot 11$	4110 3.05
Methoxymethylsenföl . .	$\nu' = 3980$ $\log \epsilon = 3 \cdot 19$	4110 3.59
Allylsenföl . . . . .	$\nu' = 4020$ $\log \epsilon = 3 \cdot 10$	4080 } (in Äthanol) 3.11
Äthylrhodanid . . . . .	$\nu' = 4090$ $\log \epsilon = 1 \cdot 71$	4100 1.74
<i>n</i> -Butylrhodanid . . . .	$\nu' = 4000$ $\log \epsilon = 1 \cdot 58$	4100 1.61

Demnach ist auch im Allylsenföl die Isothiozyanatgruppe der Träger der Ultraviolettabsoption. Auch das Methoxymethylsenföl in Hexan hat innerhalb des Fehlerbereiches gleiche Absorption, die Substitution der nicht absorbierenden Methoxygruppe an Stelle der Methylgruppe hat also keinen merklichen Einfluß. Der Vergleich der Absorptionsbanden dieser drei Senföle in Hexan mit den in Methanol bzw. in Äthanol gelösten zeigt, daß die letztgenannten polaren Lösungsmittel eine hypsochrome Verschiebung der Senfölbande (nach höheren Wellenzahlen) bewirken. Nach der von SCHEIBE<sup>5</sup> entwickelten Arbeitshypothese kommt ein solcher hypsochromer Effekt dadurch zustande, daß die Elektronen, die durch quantenartige Änderung ihres Energiezustandes die Absorption verursachen, einem relativ negativen Atom des Moleküls angehören. Dieses zieht den positiven Teil des Lösungsmitteldipols an, der dann den Elektronensprung erleichtert und somit zur Aufnahme größerer Energiequanten — also zur Absorption bei höheren Wellenzahlen befähigt. Für die Beantwortung der Frage, welches Atom der Senfölgruppe nun relativ negativ gegen die anderen ge-

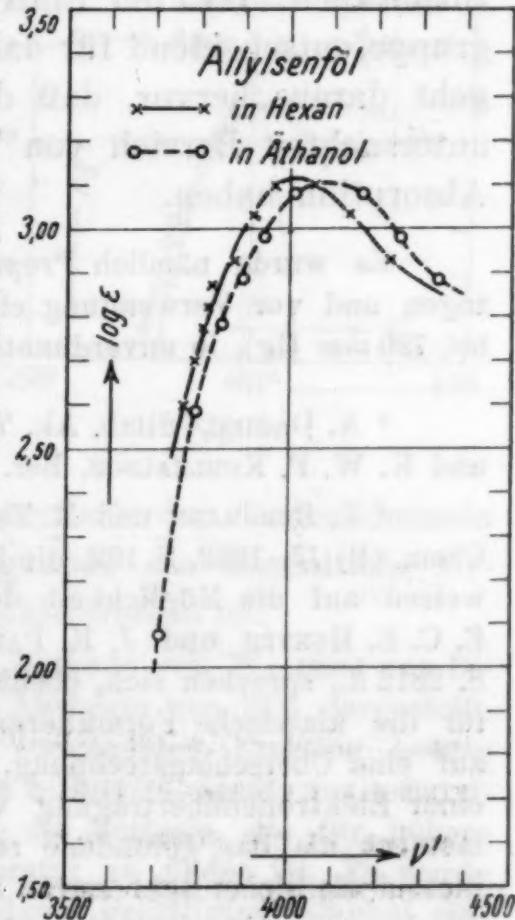


Fig. 3.

<sup>5</sup> G. SCHEIBE, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 598.

laden ist, erhält man aus dem sich aus dem Ramanspektrum ergebenden Befund einen Hinweis. DADIEU, bzw. DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>6</sup> wiesen nämlich nach, daß in den Senfölen Ramanfrequenzen vorhanden sind, die nur durch das Bestehen einer dreifachen Bindung erklärt werden können, und schlugen für die Senföle die Formel  $R \cdot N \equiv C \begin{smallmatrix} + \\ - \\ S \end{smallmatrix}$  vor, die im Sinne der Oktettregel mit

einer halbpolaren Bindung zwischen Stickstoff und Schwefel  $R \cdot N \equiv C \begin{smallmatrix} + \\ - \\ S \end{smallmatrix}$  oder unter Angabe der relativen Ladungsverteilung

$R \cdot N^+ \equiv C^- \begin{smallmatrix} + \\ - \\ S \end{smallmatrix}$  zu schreiben ist<sup>7</sup>. Aus dieser Formulierung geht hervor, daß das Schwefelatom relativ negativ geladen ist, und da man aus der hypsochromen Bandenverschiebung in Methanol schließen muß, daß die Absorptionselektronen an einem negativ geladenen Atom sitzen, so liegt es nahe, sie dem Schwefelatom zuzuordnen. Daß der Eintritt des Schwefels in die Isothiozyanatgruppe entscheidend für das Zustandekommen der Absorption ist, geht daraus hervor, daß die Nitril- und Isonitrilgruppe in dem untersuchten Bereich von 1300 bis  $4500 \text{ mm}^{-1}$  keine merkliche Absorption haben.

Es wurde nämlich Propionitril  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , das von Kahlbaum bezogen und vor Verwendung einmal destilliert worden war (Kp. 95·0—95·4 bei 720 mm Hg), in unverdünntem Zustand auf seine Absorption untersucht

<sup>6</sup> A. DADIEU, Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 139, 1930, S. 653; A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 268.

<sup>7</sup> E. BERGMANN und M. TSCHUDNOWSKY, die in ihrer Arbeit, Z. physikal. Chem. (B) 17, 1932, S. 102, die Dipolmomente von Senfölen gemessen haben, weisen auf die Möglichkeit der letzteren Formulierung ausdrücklich hin. E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. London, 1932, S. 2812 ff., sprechen sich, ebenfalls auf Grund von Dipolmomentsmessungen, für die klassische Formulierung  $R - N = C = S$  aus und stützen sich dabei auf eine Überschlagsrechnung, nach der bei gestreckter Formulierung bei einer Elektronenübertragung vom N auf S ein wesentlich höheres Dipolmoment als das gefundene resultieren würde. Außer acht scheint jedoch hierbei die sicher sehr starke Deformation des negativen S-Atoms gelassen worden zu sein. Es sei noch erwähnt, daß auch die Parachormessungen von W. PERSCHKE, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 3054, für eine lineare Form der Senfölguppe sprechen. Eine Entscheidung zwischen der Formulierung

$R - N^+ \equiv C^- \begin{smallmatrix} + \\ - \\ S \end{smallmatrix}$  und  $R - N = C = S$  ist aber durch Parachormessungen unmöglich, weil nach S. SUGDEN, Journ. Chem. Soc. London 125, 1924, S. 1177, sich der Wert für zwei Doppelbindungen und für eine dreifache Bindung nur um 0·2 unterscheidet.

und nachgewiesen, daß die Substanz, wenn überhaupt, so einen kleineren Extinktionskoeffizienten als 1 ( $\log \epsilon = 0$ ) besitzen muß, also praktisch als durchlässig zu bezeichnen ist.

Desgleichen wurde *Aethylisonitril*,  $C_3H_5.NC$  nach GUILLEMARD<sup>8</sup> aus Silberzyanid und Äthyljodid im zugeschmolzenen Glasrohr bei  $80^\circ$  dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Wegen der kleinen Ausbeute konnte kein konstant siedender Anteil erzielt werden. Der Kochpunkt der für die Aufnahmen verwendeten Teile schwankte zwischen  $73^\circ$  und  $78^\circ$  C. Die Substanz wurde bis zum Werte 10 des Absorptionskoeffizienten herunter ( $\log \epsilon = 1$ ) in unverdünntem Zustand untersucht und zeigte in diesem Bereich ebenfalls vollständige Durchlässigkeit.

Aus dieser Tatsache muß aber auch geschlossen werden, daß in den Thiozyanaten (Rhodaniden), für die wir am Beispiel des *Äthylrhodanids*  $C_2H_5.NSCN$  und des *n-Butylrhodanids*  $C_4H_9.NSCN$  sowohl in Hexan als auch in Methanol (vgl. Fig. 4 und 5) deutliche

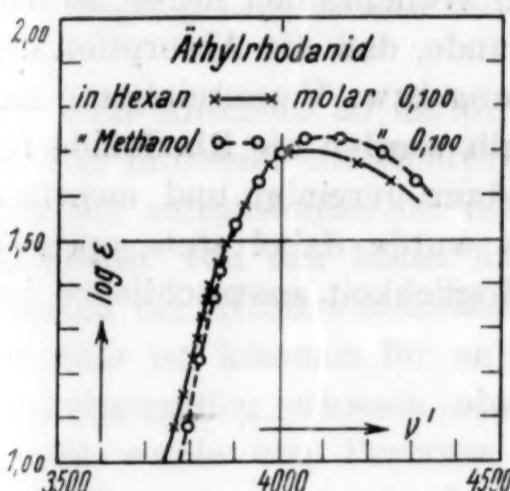


Fig. 4.

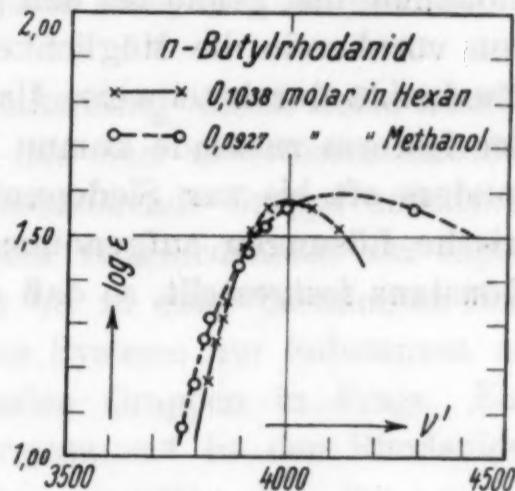


Fig. 5.

Absorptionsbanden messen konnten, ebenfalls das Vorhandensein des Schwefelatoms in der Thiozyanatgruppe die wesentliche Ursache für das Auftreten von UltraviolettabSORPTION ist.

Das *Äthylrhodanid* wurde nach der Methode von WALDEN<sup>9</sup> aus Diäthylsulfat und Kaliumrhodanid mit einer Ausbeute von 75% dargestellt. Der Siedepunkt der für die Aufnahmen verwendeten Fraktion betrug  $142 \cdot 3^\circ$  C bei  $730$  mm Hg. Die Darstellung des *n-Butylrhodanids* aus *n-Butylbromid* und Kaliumrhodanid hielt sich an die Methode, die für höhere aliphatische Rhodanide vielfach in der Literatur zu finden ist. Es wurde das Bromid in einen heiß mit Kaliumrhodanid gesättigten Alkohol eingetragen und unter Rückflußkühlung das Reaktionsgemisch so lange am Wasserbad erhitzt, bis durch das Aufhören des Auskristallisierens des sich bildenden Kaliumbromids die Umsetzung vollendet erschien. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter normalem Druck wurde unter ver-

<sup>8</sup> H. GUILLEMARD, Compt. rend. 144, 1907, S. 326.

<sup>9</sup> P. WALDEN, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 3215.

mindertem Druck die klar und farblos übergehende Substanz vom Salz abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch mehrmalige Vakuumdestillation. Ausbeute rund 50%. Kp. 84·4° C bei 13 mm Hg.

Die Zuordnung der Absorptionselektronen zu einem relativ positiven oder negativen Atom läßt sich bei diesen Rhodaniden nicht eindeutig durchführen, weil sich die Einwirkung der polaren Lösungsmittelmoleküle nicht wie bei den Senfölen in einer parallelen Verschiebung der ganzen Bande auswirkt, die man mit Hilfe der SCHEIBESCHEN Arbeitshypothese auf die Änderung des Elektronensprunges allein zurückführen kann, sondern eine unsymmetrische Bandenverbreiterung auftritt, die wahrscheinlich außerdem durch eine sich durch ihre Wirkung überlagernde Änderung der Atomschwingungen oder Molekülrotationen bedingt ist. Bemerkenswert ist noch, daß die Absorptionskurven der Rhodanide und Iso-rhodanide fast genau bei den gleichen Wellenzahlen liegen, so daß von vornherein die Möglichkeit bestünde, daß die Absorption der Rhodanide durch teilweise Umwandlung bzw. Verunreinigung mit der Isoform zustande kommt. Deshalb wurden die Rhodanide besonders oft bis zur Siedepunktskonstanz gereinigt und mehrfach frische Lösungen aufgenommen. Es wurde dabei stets optische Konstanz festgestellt, so daß diese Möglichkeit auszuschließen ist.

# Die UltraviolettabSORPTION binärer Flüssigkeitsgemische

(6. Mitteilung)

## Das System Äthylrhodanid-Hexan

Von

MAX PESTEMER und GERHARD SCHMIDT

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

Im Anschluß an die 4. und 5. Mitteilung<sup>1</sup> dieser Reihe erschien es von Interesse, ein binäres System mit einer absorbierenden Komponente aufzunehmen, bei der die absorbierende Gruppe konstitutiv möglichst von den bisher untersuchten verschieden ist. Da experimentell der Extinktionskoeffizient nur bis zu einer bestimmten Höhe erfaßbar ist, kommen für unverdünnte Systeme nur Substanzen mit verhältnismäßig schwach absorbierenden Gruppen in Frage. Eine solche wurde von PESTEMER und LITSCHAUER<sup>2</sup> in den Rhodaniden gefunden, deren maximale Absorption ungefähr bei  $\log \epsilon = 1 \cdot 6$  liegt und die mit unseren experimentellen Mitteln der Absorptionsmessung im unverdünnten Zustande vollkommen zugänglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Absorption des unverdünnten Äthylrhodanids sowie sieben seiner Gemische mit reinem Hexan gemessen. Das Äthylrhodanid wurde von Kahlbaum bezogen und durch zweimalige Destillation gereinigt, Hexan (aus Petroleum, Kahlbaum) wurde in der üblichen Weise optisch gereinigt. Die Zusammensetzung der Gemische ist in Tabelle 1 so angegeben, wie es die in diesen Mitteilungen entwickelte Art der Darstellung zweckdienlich erscheinen läßt, d. h. es ist  $c_a$  die Konzentration des Äthylrhodanids allein im Liter des betreffenden Gemisches,  $c_{(a+b)}$

<sup>1</sup> 4. Mitteilung: M. PESTEMER, teilweise exp. mit R. HELLING, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 493; 5. Mitteilung: M. PESTEMER, Monatsh. Chem. 65, 1934, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 353.

<sup>2</sup> M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Monatsh. Chem. 65, 1935, S. 239, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1935, S. 591.

die Konzentration beider Stoffe in der Volumeinheit, ausgedrückt in Molen je Liter.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Mole Rhodanid im Ltr. Gemisch $c_a$	Mole(Rhodanid+Hexan) im Ltr. Gemisch $c(a+b)$	$\epsilon_{\max}$	$\int \frac{\epsilon}{\nu'} = 4350$	$\nu'_{\max}$
Ä.-Rh. (unverdünnt)	11·60	—	59·35	59·35	4090
I	10·23	11·02	58·00	55·91	4090
II	8·44	10·60	53·20	—	4100
III	4·64	9·28	32·00	30·80	4100
IV	3·56	8·93	25·70	24·47	4100
V	2·62	8·57	19·20	17·95	4100
VI	1·69	8·27	12·00	10·92	4100
VII	0·84	7·98	6·00	5·08	4110

Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  werden auf die Mole Gemisch bezogen und errechnen sich nach der Formel

$$\log \frac{J_0}{J_D} = \epsilon \cdot c_{(a+b)} \cdot d.$$

In Fig. 1 sind für die verschiedenen Gemische und das reine Äthylrhodanid die Absorptionskurven, d. h. die Abhängigkeit der so errechneten  $\epsilon$ -Werte von der Wellenzahl  $\nu'$  wiedergegeben. Trägt man nun in Fig. 2 die Zusammensetzung der Gemische, ausgedrückt durch  $c_a$ , auf, so stellt die von dem unverdünnten Rhodanid zugehörigen Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$  zum Wert Null des reinen Hexans verlaufende gestrichelte Gerade den additiven Verlauf von  $\epsilon_{\max}$  im Sinne des BEERSCHEN Gesetzes dar. Trägt man nun die experimentell gefundenen  $\epsilon_{\max}$ -Werte für die Gemische in die Fig. 2 mit  $\times$  ein, so ergibt sich, ebenso wie beim System Azeton-Hexan, positiver Verlauf des Extinktionskoeffizienten der Gemische im Vergleich zur additiven Geraden. Außerdem wurde in gleicher Weise wie in der 5. Mitteilung<sup>1</sup> auch hier dieses Ergebnis noch dadurch sichergestellt, daß an Stelle des maximalen

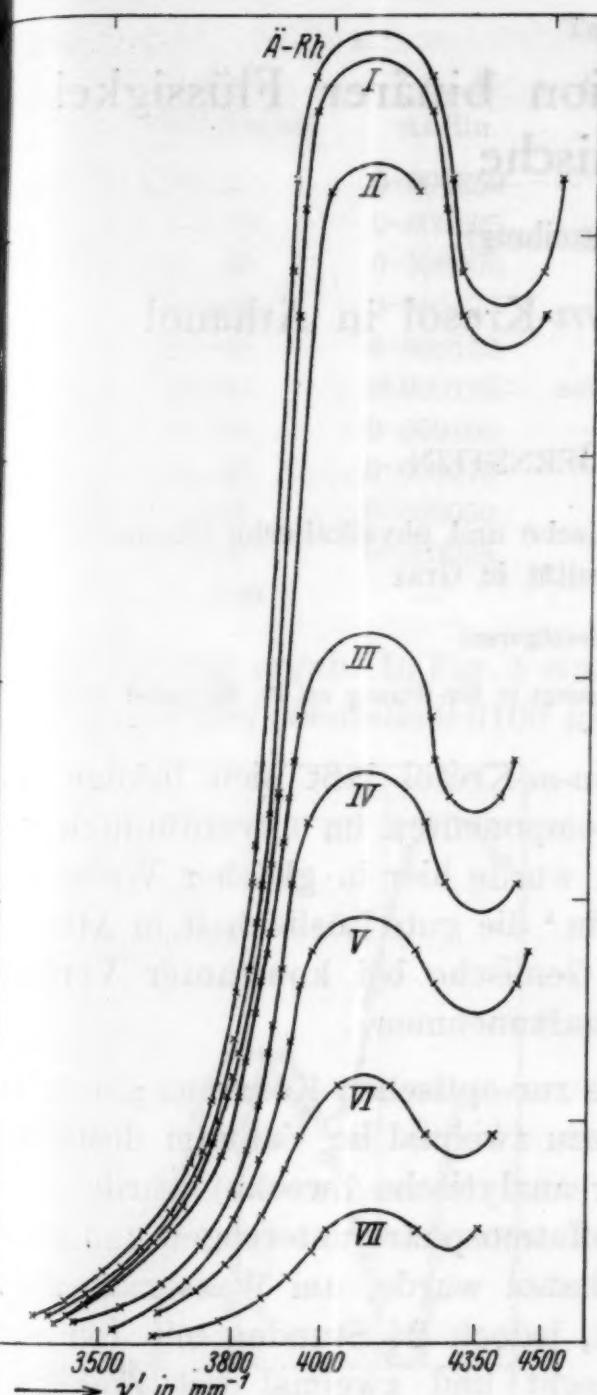


Fig. 1.

Extinktionskoeffizienten allein auch das Integral der gesamten Absorptionsbande als Maß für die Extinktion herangezogen wurde. Da auch bei diesem System, wie man aus den in der letzten Spalte der Tabelle 1 eingetragenen Wellenzahlwerten der Maxima sieht, die Lage der Absorptionsbande in den verschiedenen Gemischen keine nennenswert große Verschiebung erfährt, konnte der

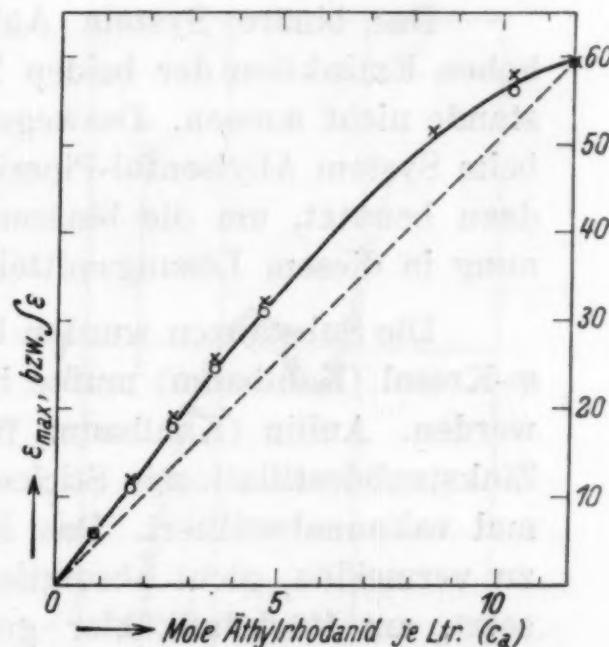


Fig. 2.

Flächeninhalt der Banden aller Gemische durch Planimetrieren zwischen den Wellenzahlwerten  $\nu' = 3800$  bis  $4350 \text{ mm}^{-1}$  ausreichend und richtig erfaßt werden.

Trägt man diese in Tabelle 1 in der 5. Spalte angegebenen Werte für  $\int_{\nu' = 3800}^{\nu' = 4350} \epsilon$  in Anhängigkeit von  $c_a$  in Fig. 2 mit  $\circ$  auf, so sieht man, daß sie innerhalb der Fehlergrenze mit den  $\epsilon_{\max}$ -Werten zusammenfallen, wodurch der positive Verlauf in dem durch die ausgezogene Kurve ersichtlichen Grade sichergestellt erscheint.

# Die UltraviolettabSORPTION binärer Flüssigkeitsgemische

(7. Mitteilung)

## Das System Anilin-*m*-Kresol in Äthanol

Von

PAULA BERNSTEIN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

Das binäre System Anilin-*m*-Kresol läßt sich infolge der hohen Extinktion der beiden Komponenten im unverdünnten Zustande nicht messen. Deswegen wurde hier in gleicher Weise wie beim System Allylsenföl-Piperidin<sup>1</sup> die gute Löslichkeit in Äthanol dazu benutzt, um die binären Gemische bei konstanter Verdünnung in diesem Lösungsmittel aufzunehmen.

Die Substanzen wurden bis zur optischen Konstanz gereinigt. *m*-Kresol (Kahlbaum) mußte hiezu zweimal im Vakuum destilliert werden. Anilin (Kahlbaum, für analytische Zwecke) wurde einer Zinkstaubdestillation in Stickstoffatmosphäre unterzogen und zweimalvakuumdestilliert. Das Äthanol wurde, um Wasseraufnahme zu vermeiden, nicht absolutiert, jedoch 24 Stunden mit Jod versetzt, am Rückflußkühler gekocht und zweimal mit Zinkstaub rektifiziert. Die Meßmethodik war die gleiche, wie sie in der 8. Mitteilung<sup>2</sup> dieser Reihe angewandt wurde.

Die Zusammensetzungen der pseudobinären Systeme wurden, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, so gewählt, daß das gegenseitige Mengenverhältnis der beiden Komponenten einerseits dem in der ersten Spalte angegebenen Molprozentverhältnis entsprach, anderseits die Summe der Mole beider Komponenten nach Auffüllung mit Äthanol im Maßkolben auf 25 cm<sup>3</sup> stets eine 0·0100 mo-

<sup>1</sup> 2. Mitteilung dieser Reihe: R. KREIMANN und R. RIEBL, Z. physikal. Chem. (A) 165, 1933, S. 372.

<sup>2</sup> 8. Mitteilung dieser Reihe: M. PESTEMER und B. LITSCHAUER, Monatsh. Chem. 65, 1935, S. 252, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1935, S. 604.

Tabelle 1.

mol % Anilin- <i>m</i> -Kresol	M o l e Anilin	<i>m</i> -Kresol	log $\epsilon_{\text{max}}$	$\nu' \text{ mm}^{-1}$
100-0	0.000250	—	3.16	3500
90-10	0.000225	0.000025	3.14	3520
80-20	0.000200	0.000050	3.14	3540
70-30	0.000175	0.000075	3.13	3560
60-40	0.000150	0.000100	3.13	3580
50-50	0.000125	0.000125	3.13	3600
40-60	0.000100	0.000150	3.13	3610
30-70	0.000075	0.000175	3.13	3620
20-80	0.000050	0.000200	3.12	3630
10-90	0.000025	0.000225	3.12	3640
0-100	—	0.000250	3.13	3640

lare Lösung ergab. In Fig. 1 sind die Absorptionskurven der beiden reinen Stoffe, ebenfalls 0.0100 molar in Äthanol gelöst, wiedergegeben.

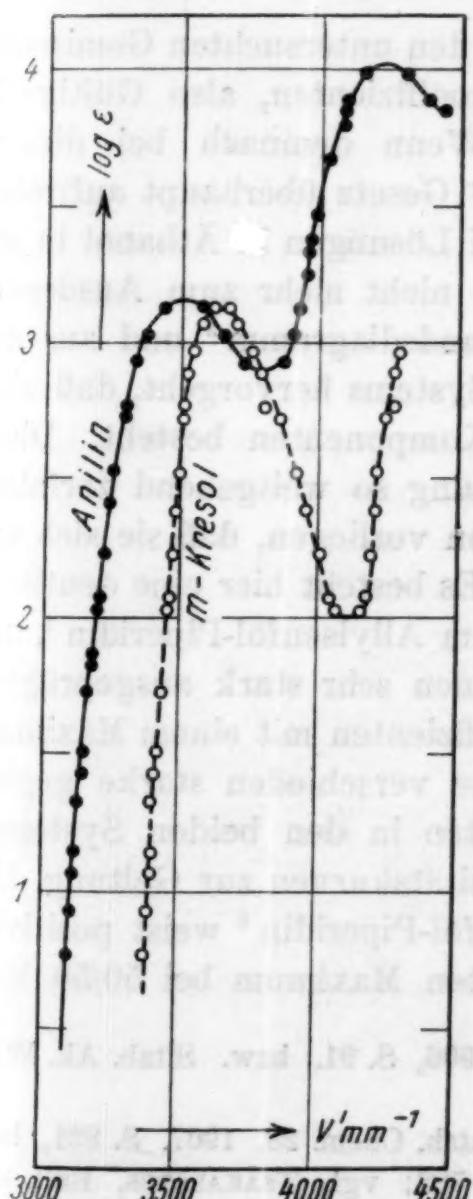


Fig. 1.

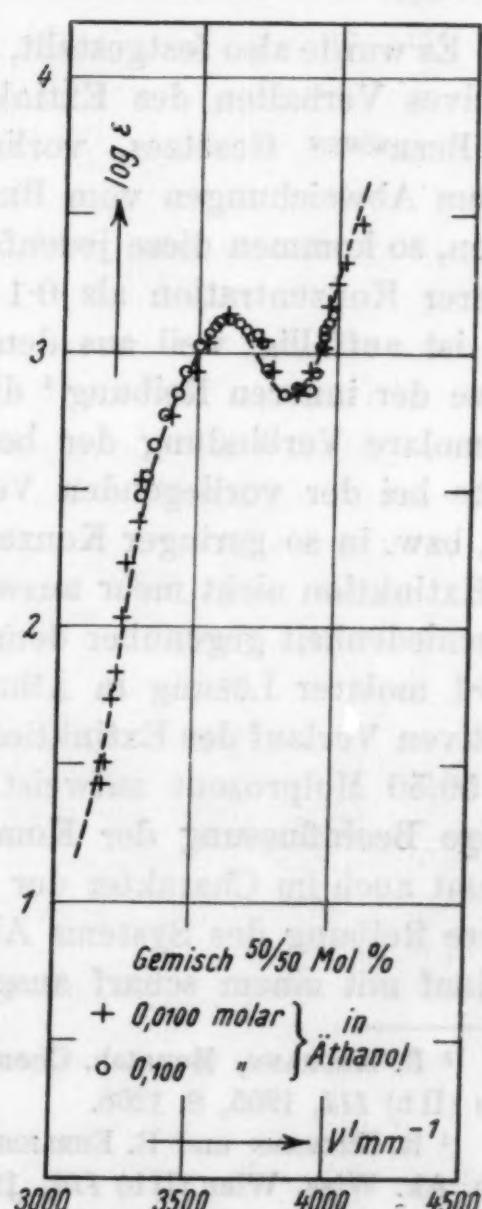


Fig. 2.

ben. Fig. 2 zeigt beispielsweise die Absorption des 50/50 molprozentigen Gemisches. Die gestrichelte Kurve ist additiv aus den Kurven der beiden Komponenten zusammengesetzt. Wie man sieht, fallen die experimentell bestimmten Punkte innerhalb der Fehlergrenze vollständig in die additive Kurve. Dasselbe Verhalten zeigen alle anderen untersuchten Gemische, wie aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen  $\log \epsilon$ - und  $\nu'$ -Werten für das erste Maximum sich ableiten läßt. Die Werte ändern sich innerhalb der Fehlergrenze stetig zwischen den nur wenig verschiedenen Werten der beiden Komponenten. Da bei geringerer Verdünnung das Hervortreten einer Abweichung eher zu erwarten wäre, wurde das 50/50 molprozentige Gemisch auch in 0·100 molarer Lösung in Äthanol aufgenommen. Die Werte sind mit  $\circ$  in Fig. 2 eingetragen und fallen ebenso wie die der 0·0100 molaren Lösung mit den additiven zusammen (Werte für das Maximum:  $\log \epsilon = 3\cdot13$ ;  $\nu' = 3600 \text{ mm}^{-1}$ ).

Es wurde also festgestellt, daß in den untersuchten Gemischen additives Verhalten des Extinktionskoeffizienten, also Gültigkeit des BEERSCHEN Gesetzes, vorliegt. Wenn demnach bei diesem System Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz überhaupt auftreten sollten, so kommen diese jedenfalls bei Lösungen in Äthanol in geringerer Konzentration als 0·1 molar nicht mehr zum Ausdruck. Dies ist auffällig, weil aus dem Zustandsdiagramm<sup>3</sup> und aus der Kurve der inneren Reibung<sup>4</sup> dieses Systems hervorgeht, daß eine äquimolare Verbindung der beiden Komponenten besteht. Diese dürfte bei der vorliegenden Verdünnung so weitgehend zerfallen sein, bzw. in so geringer Konzentration vorliegen, daß sie sich auf die Extinktion nicht mehr auswirkt. Es besteht hier eine deutliche Verschiedenheit gegenüber dem System Allylsenföl-Piperidin<sup>1</sup>, das in 0·1 molarer Lösung in Äthanol einen sehr stark ausgeprägten positiven Verlauf des Extinktionskoeffizienten mit einem Maximum bei 50/50 Molprozent aufweist. Diese verschieden starke gegenseitige Beeinflussung der Komponenten in den beiden Systemen kommt auch im Charakter der Viskositätskurven zur Geltung. Die innere Reibung des Systems Allylsenföl-Piperidin<sup>5</sup> weist positiven Verlauf mit einem scharf ausgeprägten Maximum bei 50/50 Mol-

<sup>3</sup> R. KREIMANN, Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 91, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 114, 1905, S. 1208.

<sup>4</sup> R. KREIMANN und R. EHRLICH, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 831, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 782; vgl. TSAKALOTOS, Bull. soc. chim. (4) 3, 1908, S. 234 u. 242.

<sup>5</sup> N. KURNAKOW und S. ŽEMČUŽNY, Z. physikal. Chem. 83, 1913, S. 489.

prozent auf, das bei 25° den 325fachen, bei 50° den 79.3fachen Wert im Vergleich zu dem additiv berechneten hat. Das System Anilin-*m*-Kresol<sup>4</sup> zeigt im Verlauf seiner inneren Reibung auch ein Maximum, und zwar nicht bei der Zusammensetzung der Verbindung, sondern bei etwa 10 Molprozent Anilin. Auch erreicht das Maximum bei 34.1° nur das 1.09fache des additiven Wertes. Beide Umstände deuten auf weitergehende Dissoziation der Verbindung schon im unverdünnten binären System<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Vgl. R. KREIMANN und V. BOYANOVICS, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 607. In dieser Arbeit wurde auch steigende Dissoziation bei Verdünnen dieses binären Systems mit Benzol festgestellt.

# Die UltraviolettabSORPTION binärer Flüssigkeitsgemische

(8. Mitteilung)

## Das System Azeton-Benzol

Von

MAX PESTEMER und BRUNO LITSCHAUER

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie  
der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Eingelangt am 28. November 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1934)

In dieser Arbeit wurde im Anschluß an die Messung der UltraviolettabSORPTION am binären System Azeton-Hexan<sup>1</sup> das System Azeton-Benzol untersucht. In Analogie zu dem erstgenannten System wird zuerst die Änderung der Absorption des Azetons bei verschiedener Zusammensetzung der Gemische besprochen. Als zweites wird die Änderung der Benzolabsorption behandelt. \*

### a) Die Absorption des Azetons im Wellenzahlbereiche von 3200—3600 mm<sup>-1</sup>.

Es wurde die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten<sup>2</sup>  $\epsilon$  von der Wellenzahl  $\nu'$  (in mm<sup>-1</sup>) von unverdünntem Benzol, unverdünntem Azeton und von sieben Gemischen dieser beiden Substanzen gemessen. Die molaren Konzentrationen dieser Flüssigkeitsgemische sind in den ersten Spalten der Tabellen 1 und 3 angegeben. Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven in dem Absorptionsbereich des Azetons, das bei  $\nu' = 3200 \text{ mm}^{-1}$  beginnt, während die Absorption des reinen Benzols erst bei  $\nu' = 3600 \text{ mm}^{-1}$  merkliche

<sup>1</sup> 4. Mitteilung: M. PESTEMER, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 493. 5. Mitteilung: M. PESTEMER, Monatsh. Chem. 65, 1934, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 143, 1934, S. 353.

<sup>2</sup>  $\epsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J_D}}{c(a+b)d}$ ,  $J_0$  Intensität des eintretenden,  $J_D$  des austretenden

Lichtes,  $c(a+b)$  Konzentration als Summe der Mole beider Komponenten im Liter des Gemisches,  $d$  Schichtdicke in Zentimetern.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Mole Azeton im Liter Gemisch $c_a$	Mole Azeton + Benzol im Liter Gemisch $c(a+b)$	Assoziationsgrad $\alpha$	$\int \varepsilon_{v'=3600}$	$\int \varepsilon_{v'=3200}$	$\int \varepsilon_{\text{ber.}}$
Benzol unverdünnt	0·00	11·198	0·00	0·00	0·00	0·00
Gemisch 1 . . . . .	2·3286	11·5896	0·309	4·22	4·76	
“ 2 . . . . .	3·5394	11·8996	0·405	6·37	6·61	
“ 3 . . . . .	4·7982	12·0317	0·487	8·15	—	
“ 4 . . . . .	6·1356	12·2672	0·553	9·94	9·46	
“ 5 . . . . .	7·5028	12·5124	0·618	11·69	10·87	
“ 6 . . . . .	8·9056	12·7471	0·665	13·46	12·06	
“ 7 . . . . .	10·4140	13·0134	0·706	14·42	13·32	
Azeton unverdünnt	13·557	13·557	0·75	16·1	—	

Werte annimmt, um dann, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, zu wesentlich höheren Werten als denen der Azetonabsorption anzusteigen. Wie man sieht, verschmilzt bei den Gemischen der steil ansteigende

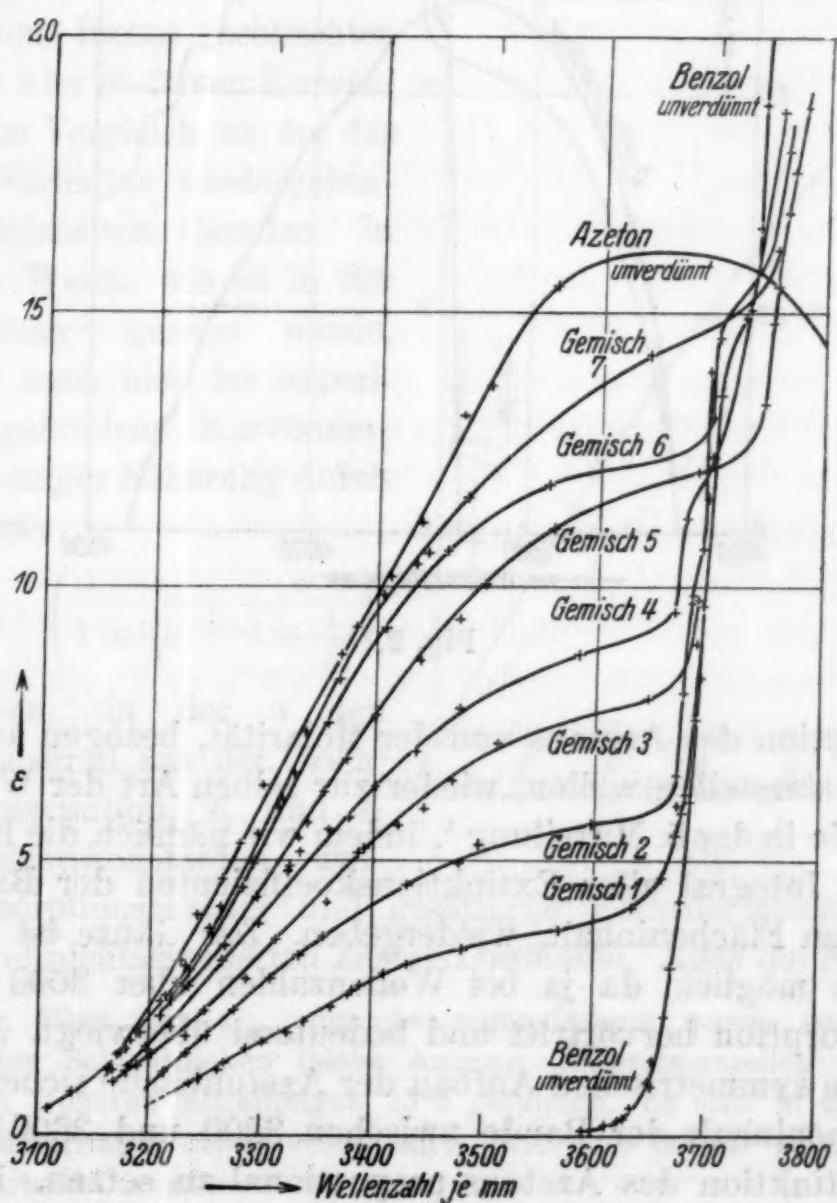


Fig. 1.

Benzolast mit der Azetonbande, wodurch sich eine Verschleifung des Azetonmaximums ergibt. Eine exakte Bestimmung desselben ist dadurch unmöglich, und wir müssen, wenn wir die Abhängigkeit

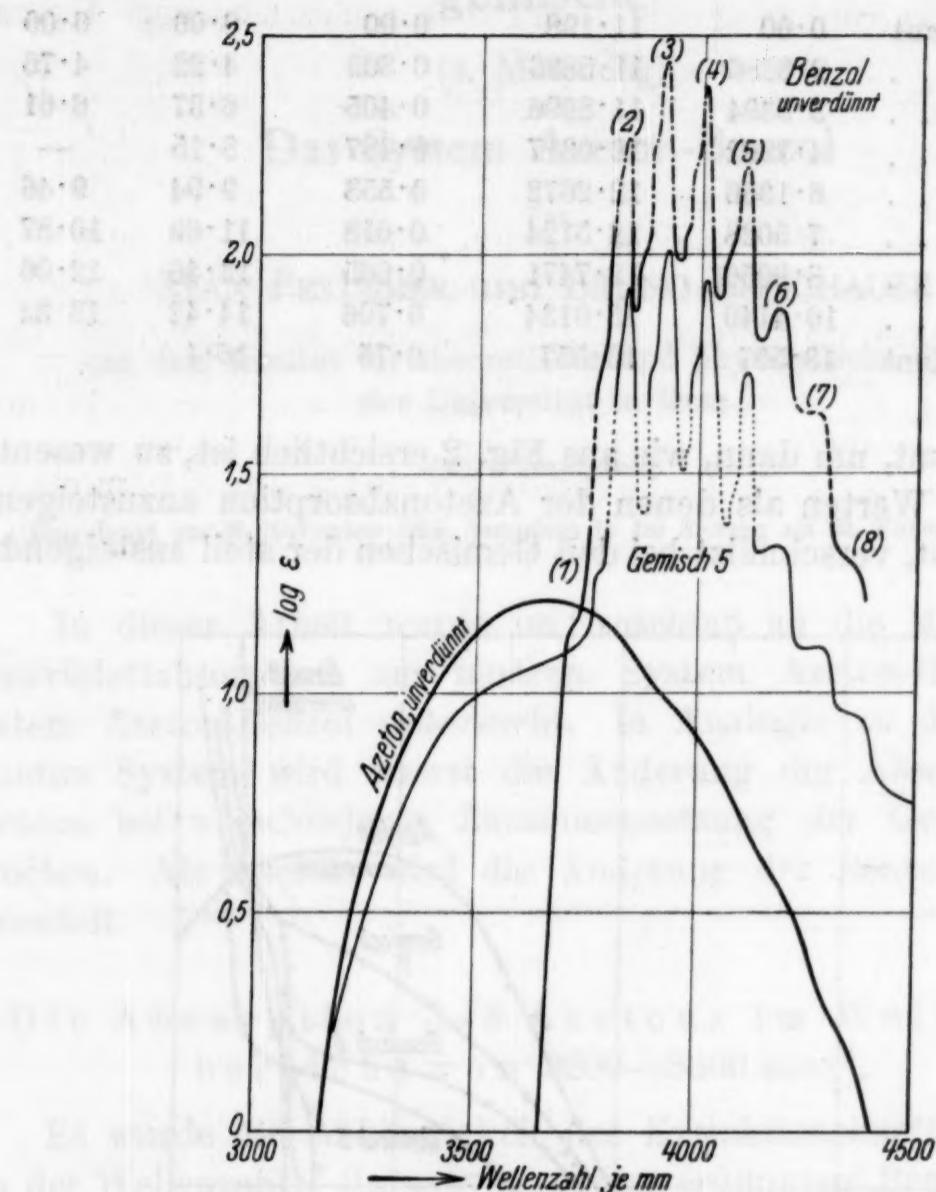


Fig. 2.

der Absorption des Azetons von der Molarität, bezogen auf Azeton allein ( $c_a$ ), darstellen wollen, wieder zur selben Art der Wiedergabe greifen wie in der 5. Mitteilung<sup>1</sup>, indem wir nämlich die Extinktion durch das Integral aller Extinktionskoeffizienten der Bande, also durch deren Flächeninhalt, wiedergeben. Zur Gänze ist auch dies hier nicht möglich, da ja bei Wellenzahlen über  $3600 \text{ mm}^{-1}$  die Benzolabsorption hervortritt und bedeutend überwiegt. Jedoch ist es bei dem symmetrischen Aufbau der Azetonbande sicher zulässig, den Flächeninhalt der Bande zwischen  $3200$  und  $3600 \text{ mm}^{-1}$  der Gesamtextinktion des Azetons proportional zu setzen. Dieser Bereich ist zu wählen, weil hier die Absorption des Benzols sicher

eine kleinere Extinktion besitzt als 1% der Gesamtextinktion, also vernachlässigt werden kann. Ein Vergleich dieses  $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 3600} \epsilon$  mit dem Gesamtflächeninhalt  $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 4200} \epsilon$  bei den Gemischen von Azeton mit Hexan ergab eine auf etwa 5% genaue Übereinstimmung. Die Fehler sind also der gleichen Größenordnung wie die der photographischen Extinktionsmessung überhaupt. Der Maßstab für den Flächeninhalt wurde aus Vergleichsgründen jeweils wieder so gewählt, daß der Wert dieses Integrals für reines Azeton<sup>3</sup> zahlenmäßig gleich dem des Extinktionskoeffizienten im Azetonmaximum wurde. Die Werte für  $\int_{\nu' = 3200}^{\nu' = 3600} \epsilon$  sind für das System Azeton-Benzol in der fünften Spalte der Tabelle 1 eingetragen und in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration der einen Komponente Azeton ( $c_a$ ) als  $\odot$  wiedergegeben. Ganz gleich wie bei Azeton-Hexan beobachten wir auch hier positiven Kurvenverlauf im Vergleich zu der das additive Verhalten wiedergebenden gestrichelten Geraden. In derselben Weise, wie es in der 4. Mitteilung<sup>4</sup> gezeigt wurde, läßt sich auch hier der experimentell gefundene Kurvenverlauf mit einiger Näherung durch die Formel:

$$\epsilon = k \cdot c_a \cdot \left( \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{1}{K}} + \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{K}} \right)$$

wiedergeben, in der  $\alpha$  den Assoziationsgrad aus der Orientierungspolarisation,  $K$  und  $K$  Gleichgewichtskonstanten zwischen „absorptionsbereiter“ und „gesättigter“ Form der Moleküle im assoziierten und nichtassoziierten Zustand bedeuten. Auch die Abweichung

<sup>3</sup> Als Wert für  $\epsilon_{\max}$  des Azetonmaximums wurde nach genauer Messung der Schichtdicken (siehe Anhang „Experimentelles“) 16·1 statt wie in den früheren Mitteilungen 15·8 gefunden. Es sind in dieser Arbeit auch die Molaritäten etwas verschieden, weil hier bei 25° statt wie früher bei 20° gearbeitet wurde.

<sup>4</sup> Vgl. 4. Mitteilung, 1. c. S. 496.

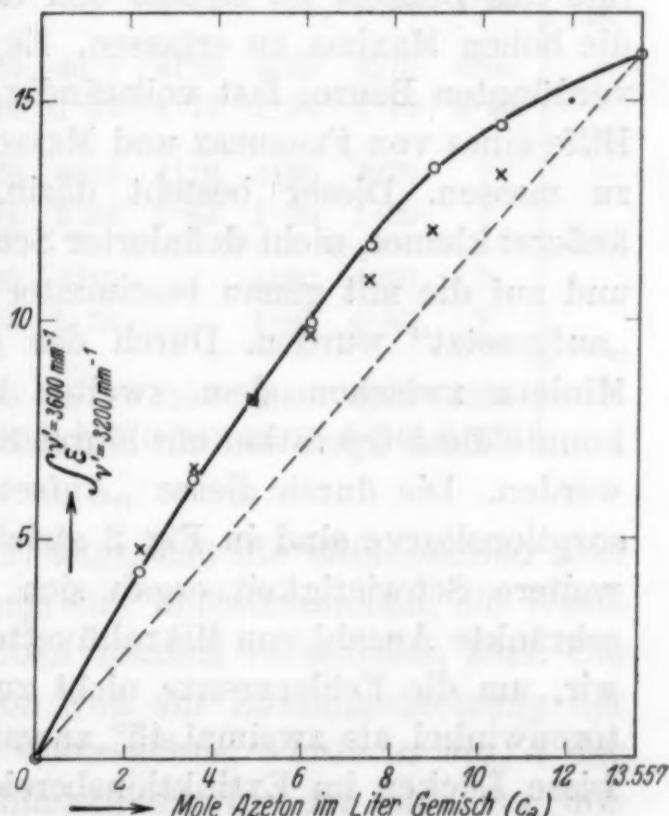


Fig. 3.

der so berechneten Werte, die in Tabelle 1 in der sechsten Spalte und in Fig. 3 mit  $\times$  eingetragen sind, von den experimentell bestimmten sind im gleichen Sinne wie bei dem erst untersuchten System, nämlich bei geringerer Azetonkonzentration höher, bei größerer niedriger als die experimentellen Werte. Auf den mutmaßlichen Grund dieser unvollkommenen Übereinstimmung kommen wir später noch zurück.

b) Die Absorption des Benzols im Wellenzahlbereiche von  $3600-4500 \text{ mm}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen ist es bei diesem infolge der in das Meßbereich fallenden Absorption des Benzols möglich, auch die Änderung der Extinktion der zweiten Komponente, die bisher gewissermaßen nur die Rolle eines Verdünnungsmittels spielte, zu studieren. Infolge der hohen Extinktion des Benzols ist es mit den derzeitigen Hilfsmitteln schwer, die hohen Maxima zu erfassen. Es gelang uns trotzdem beim unverdünnten Benzol fast vollständig, die einzelnen Teilmaxima mit Hilfe eines von FROMHERZ und MENSCHIK<sup>5</sup> angegebenen Kunstgriffes zu messen. Dieser besteht darin, daß mit einer Mikroküvette äußerst kleiner, nicht definierter Schichtdicke die Maxima gemessen und auf die mit genau bestimmter Schichtdicke gemessenen Äste „aufgesetzt“ wurden. Durch das genaue Aufeinanderpassen der Minima zwischen dem zweiten bis fünften Benzolteilmaximum konnte diese Operation mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Die durch dieses „Aufsetzen“ erhaltenen Teile der Absorptionskurve sind in Fig. 2 strichpunktiert wiedergegeben. Eine weitere Schwierigkeit ergab sich daraus, daß uns nur eine beschränkte Anzahl von Mikroküvetten zur Verfügung stand und daß wir, um die Fehlergrenze nicht zu erhöhen, keine größeren Sektorenwinkel als zweimal  $45^\circ$  anwandten. Dadurch entstanden gewisse Lücken im Extinktionsbereich, in denen wir nicht messen konnten. In Fig. 2 sind die Kurven dort strichliert in ihrem mutmaßlichen Verlauf eingetragen. Jene Maxima von binären Gemischen, die in diesen Bereich fielen, entzogen sich natürlich der Messung. Die Gegenüberstellung der gemessenen Werte der Teilmaxima 1-8 des unverdünnten Benzols sowie der Gemische gegen die Messungen von WOLF und HEROLD<sup>6</sup> an Benzol in Hexan

<sup>5</sup> H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, Z. physikal. Chem. (B) 3, 1929, S. 15.

<sup>6</sup> K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Chem. (B) 13, 1931, S. 212; vgl. auch die Zusammenstellung bei A. HILLMER und E. PAERSCH, Z. physikal. Chem. (A) 161, 1932, S. 48.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Benzolteilmaxima im um							
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Benzol in Hexan	v' 3731	3831	3922	4020	4110	4179	4271	4330
	log ε 1.01	2.16	2.34	2.24	2.01	1.72	1.46	1.34
Benzol unverd.	v' 3725	3830	3915	4011	4107	4180	—	4340
	log ε 1.17	2.27	2.44	2.39	2.20	1.87	—	1.31
Gemisch 1 . . .	v' 3730	—	—	—	—	4180	—	4345
	log ε 1.14	—	—	—	—	1.77	—	1.16
Gemisch 2 . . .	v' 3825	—	—	—	4110	—	—	4340
	log ε 1.22	—	—	—	1.95	—	—	1.21
Gemisch 3 . . .	v' 3730	3830	—	—	4110	—	4275	4343
	log ε 1.18	2.05	—	—	1.88	—	1.28	1.13
Gemisch 4 . . .	v' ?	—	—	—	4105	—	4275	4350
	log ε ?	—	—	—	1.82	—	1.27	1.03
Gemisch 5 . . .	v' ?	3835	3930	4017	4110	4180	4270	4350
	log ε ?	1.92	2.01	1.94	1.73	1.34	1.10	0.95
Gemisch 6 . . .	v' ?	3837	3928	4018	4110	4185	4270	?
	log ε ?	1.82	1.94	1.84	1.64	1.30	1.09	?
Gemisch 7 . . .	v' ?	3838	3930	4018	—	4180	4270	?
	log ε ?	1.74	1.84	1.78	—	1.21	0.95	?
Werte des unver-								
dünnten Azetons	v' 3725	3830	3915	4011	4107	4180	4273	4330
	log ε 1.200	1.126	1.000	0.885	0.707	0.575	0.342	0.220

Eigene Messungen

(1. Horizontalreihe der Tabelle 2) zeigt, daß die Wellenzahlen aller Teilmaxima innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, die Werte der Extinktionskoeffizienten jedoch deutlich verschieden sind. Um die Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung der Gemische auf ihren Verlauf zu untersuchen, wurde in Fig. 4 der Extinktionskoeffizient des Teilmaximums (5), der sich bei den meisten Gemischen mit guter Genauigkeit messen ließ, in Abhängigkeit von der Konzentration des Benzols (in Molen je Liter Gemisch =  $c_b$ ) mit  $\bigcirc$  aufgetragen. Die entsprechenden Werte sind in der sechsten Spalte der Tabelle 3 wiedergegeben. Die gestrichelte Linie und die mit Kreuz gekennzeichneten Punkte in Fig. 4 geben den additiven Verlauf wieder. Um die additiven Werte zu ermitteln, muß man berücksichtigen, daß in diesem Bereich zum Teil noch die Absorption des Azetons eine Rolle spielt. Die Extinktionswerte des unverdünnten Azetons bei den Wellenzahlen

der Benzolteilmaxima sind in der letzten waagrechten Reihe der Tabelle 2 eingetragen. Die Extinktion des Azetons in den Gemischen errechnet sich aus diesen Werten proportional zu  $\int_{v'=3200}^{v'=3600} \epsilon$

des betreffenden Gemisches. Diese Werte für die Azetonabsorption, die übrigens meistens nur die Bedeutung einer Korrekturgröße haben, sind zu den additiven Werten der Benzolabsorption in den Gemischen, die sich aus den Werten des unverdünnten Benzols proportional zu  $c_b$  errechnen, hinzuzufügen. Wie

man aus Fig. 4 ersieht, ergibt sich ein schwach negativer, jedoch sicher außerhalb der Fehlergrenze liegender Kurvenverlauf der Extinktion des Benzolteilmaximums (5). Bei Durchführung derselben Gegenüberstellung von additiv berechneten gegen die experimentell bestimmten Werte bei allen anderen gemessenen Benzolteilmaximas der Gemische, wie sie in Tabelle 3 wiedergegeben ist, zeigt sich, daß alle diese experimentellen Werte kleiner — u. zw. fast immer

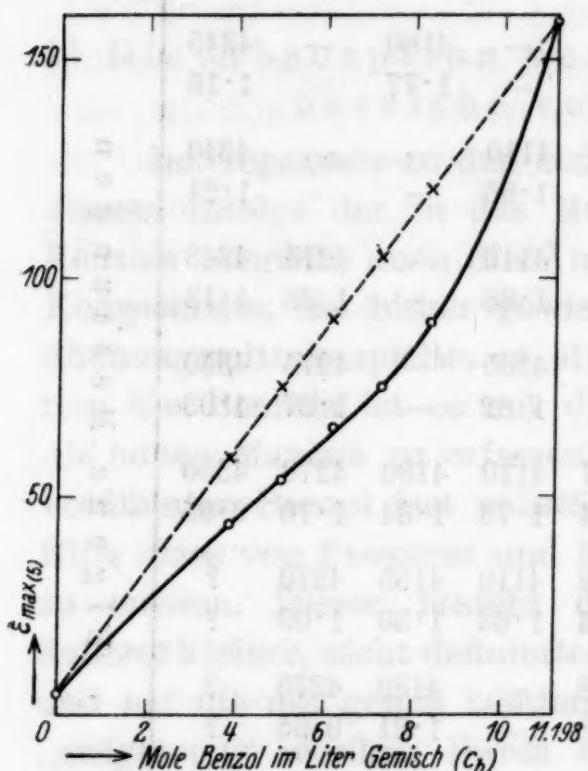


Fig. 4.

T a b e l l e 3.  
Extinktion ( $\epsilon_{\max}$ ) der Maxima der Benzolteilbande:

Bezeichnung	Mole Benzol im Liter Gemisch $c_b$	(2)		(3)		(4)		(5)		(6)	
		exp.	add. ber.								
Benzol unverdünnt.	11.198	186.2	186.2	275.5	275.5	245.5	245.5	158.4	158.4	74.1	74.1
Gemisch 1 . .	9.2610	—	—	—	—	—	—	—	—	58.8	71.3
Gemisch 2 . .	8.3602	—	—	—	—	—	—	89.1	120.2	—	—
Gemisch 3 . .	7.2335	112.2	127.0	—	—	—	—	75.8	104.8	—	—
Gemisch 4 . .	6.1316	—	—	—	—	—	—	66.1	90.6	—	—
Gemisch 5 . .	5.0096	83.2	93.8	102.3	131.5	87.2	116.3	53.7	75.1	21.9	37.1
Gemisch 6 . .	3.8415	66.1	75.6	87.0	103.7	69.2	91.4	43.6	59.1	19.96	28.8
Gemisch 7 . .	2.5994	55.0	55.6	69.2	73.5	60.3	64.4	—	—	16.2	20.7
Azeton unverdünnt.	0.0000	13.36	—	10.00	—	7.76	—	5.09	—	3.76	—

außerhalb der Fehlergrenze — sind als die additiven, so daß der negative Verlauf für das ganze Benzolband von  $\nu' = 3600$  bis  $4500 \text{ mm}^{-1}$  sichergestellt erscheint.

Diese Feststellung ist für die Erklärung der Abweichungen vom BEERSCHEN Gesetz in binären Gemischen von Bedeutung. Bisher wurde positiver oder negativer Kurvenverlauf nur in bezug auf Komponenten, die ein Dipolmoment haben, festgestellt und aus diesem Gesichtspunkte wurde auch versucht, die Änderung der Extinktion mit der Zusammensetzung der Gemische aus der Änderung der einfachen Dipolassoziation zu erklären. Schon die unvollkommene Übereinstimmung der mittels der entsprechenden Formel<sup>4</sup> berechneten Kurven mit den experimentell bestimmten bei den Systemen von Azeton mit Hexan und Benzol weisen darauf hin, daß diese Erklärung nicht vollkommen ausreichend ist. Nun liegen aber die beobachteten Abweichungen den möglichen Fehlern der Messungen zu nahe, so daß eine eindeutige Aussage durch sie noch nicht ermöglicht war. Die Tatsache jedoch, daß, wie gezeigt wurde, das praktisch sicher dipolmomentfreie Benzol ebenfalls von der Additivität abweichenden Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, ist sicher ein Beweis dafür, daß die Dipolassoziation allein nicht die Ursache für positiven oder negativen Kurvenverlauf der Extinktion in binären Gemischen ist. Messungen an Systemen mit Komponenten, die beide dipolfrei sind und deren Verhalten man in bezug auf die Dipolassoziation als ein „normales“ bezeichnen dürfen wird, werden darüber Aufschluß geben, ob es sich hier um eine induktive Wirkung der zweiten polaren Komponente (des Azetons) handelt oder ob die sogenannten VAN DER WAALSSCHEN (Quadrupol-) Kräfte allein schon imstande sind, diese Abweichung hervorzurufen.

### Experimentelles.

Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrographen nach der Sektorenmethode bei gleichzeitiger Belichtung der Meß- und Vergleichsspektren durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine kondensierte Funkstrecke zwischen Nickelstahlelektroden. Als Küvetten wurden für größere Schichtdicken solche aus dem SCHEIBESCHEN Küvettensatz<sup>7</sup>, für kleinere, unter  $0.2 \text{ mm}$  Schichtdicke sogenannte Mikroküvetten<sup>8</sup>, beide von der Firma Zeiß, Jena,

<sup>7</sup> G. SCHEIBE, F. MAY und H. FISCHER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1331.

<sup>8</sup> Über die Verwendung von Mikroküvetten bei Absorptionsmessungen siehe: H. LEY und F. VOLBERT, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2129, sowie H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, I. c. S. 8.

verwendet. Die Schichtdicken der Mikroküvetten, die von der Firma nur auf  $\pm 1\mu$  angegeben werden, wurden mit Hilfe der von FROMHERZ und MENSCHIK<sup>9</sup> angegebenen interferometrischen Methode genau bestimmt. Um überhaupt mit diesen Küvetten genau reproduzierbare Schichtdicken herstellen zu können, ist es notwendig, das Deckglas auf den Küvettenunterteil (vgl. Fig. 5) mit optischem Kontakt, vor allem also ohne jedes Staubteilchen, auflegen zu können.

Um dies bei eingespannten Küvetten überprüfen zu können, wurde gemeinsam mit dem Institutsmechaniker, Herrn A. HARZL, ein besonderer Küvettenhalter konstruiert. Zwischen zwei miteinander verschraubten Messingplatten [Fig. 5: (1), (2)] ist ein aus Spiegelglas gefertigter Ring (3) eingepaßt, auf den der Küvettenunterteil (4) genau mit der Breite seines Auflageringes paßt. In der gleichen Breite preßt von oben auf das Deckglas (5) ein ebener, aus Bein gedrehter Ring (6), der mit Hilfe von sechs gleichmäßig verteilten Druckschrauben (7) niedergezogen wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, die Kuvette von unten nach der Füllung zu betrachten und den Druck des Beinringes so

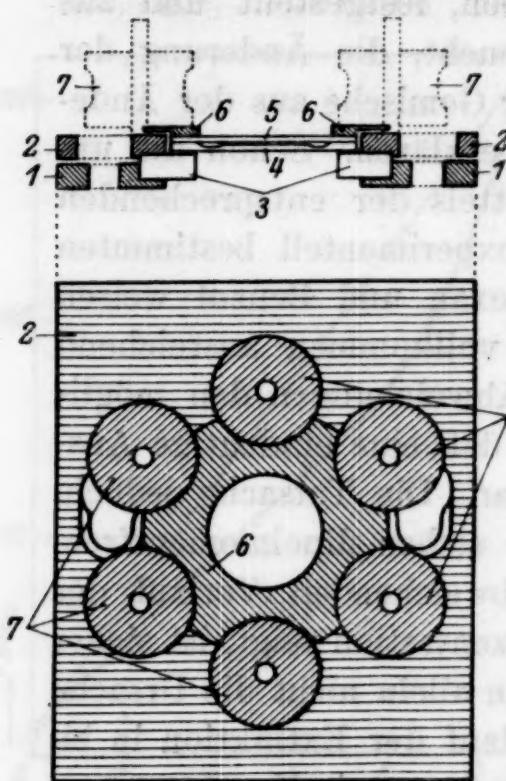


Fig. 5.

zu regeln, daß nirgends zwischen dem Deckglas und dem Auflagering des Küvettenunterteils Interferenzstreifen auftreten. Der optische Kontakt zwischen dem Glasring (3) und dem Küvettenunterteil (4) wird durch einen zwischengelegten Zellophanring vermittelt. Wenn zwischen Küvettenunterteil (4) und Deckglas (5) trotz Reinigung in Chromschwefelsäure, destilliertem Wasser und rektifiziertem Alkohol und nachherigem Abblasen mit filtrierter Luft sich noch ein Staubteilchen befindet, so erkennt man dieses sofort an einem Hof von Interferenzringen, der sich beim Zusammenpressen um dieses bildet. Unter Beobachtung obiger Vorsichtsmaßregeln gelang es, die Schichtdicken der Mikroküvetten auf  $\pm 0.2\mu$  genau reproduzierbar herzustellen, so daß bei einer Schichtdicke von  $10\mu$ , der kleinsten, mit der wir arbeiteten, der Fehler  $\pm 2\mu$  beträgt, also von der gleichen Größe wie die Fehler der

<sup>9</sup> H. FROMHERZ und W. MENSCHIK, Z. physikal. Chem. (B) 2, 1929, S. 399.

Meßmethode ist. Die Verwendung kleinerer Schichtdicken — es werden noch  $2\mu$  und  $1\mu$  von Zeiß geliefert — verbietet sich demnach wegen unzureichender Reproduzierbarkeit, es sei denn, daß man jeweils nachträglich die Schichtdicken indirekt durch die Übereinstimmung mit dem mit der nächst größeren Küvette gemessenen Kurvenstück bestimmen kann. Dies ist jedoch immer wesentlich ungenauer durchführbar als eine direkte Schichtdickenbestimmung.

# Über die gegenseitige Austauschbarkeit der Wasserstoffatome des Koordinationsraumes eines Komplexsalzes und des Wassers

Von

OTTO BANKOWSKI

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 12. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Es wird gezeigt, daß in sehr konzentrierten Lösungen nur die Wasserstoffatome einer einzigen koordinativ gebundenen Gruppe in Austausch treten können. Der Austausch erfolgt sehr rasch, da ein doppeltes Säure-Basen-Gleichgewicht vorliegt.

Für die Theorie der Komplexsalze ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob und wieweit die in dem Komplexsalz koordinativ gebundenen Gruppen mit dem Lösungsmittel und den darin gelösten Stoffen im Gleichgewicht stehen. Wir wissen, daß es ideale, d. h. vollständig undissoziierte Komplexionen nicht gibt, sind aber über den Grad des Zerfalles bei den meisten Salzen noch nicht orientiert. Der älteste diesbezügliche Versuch stammt von MENDELEJEFF<sup>1</sup>, der fand, daß sich schon bei Zimmertemperatur allmählich

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

umwandelt. Die ersten exakten quantitativen Messungen stammen von BODLÄNDER<sup>2</sup>, der insbesondere die sogenannten „Beständigkeitskonstanten“ von zyanhaltigen Komplexionen bestimmte. Durch den von BRÖNSTED<sup>3</sup> erweiterten Säure-Basen-Begriff wurde die Aufmerksamkeit besonders auf die Kationen- und Anionensäuren gelenkt und in seiner Schule auch eine Reihe von Dissoziationskonstanten gemessen<sup>4, 5</sup>. Es zeigte sich bei einer an der Reihe der Kobaltiaquoammoniakate durchgeführten Messung<sup>5</sup> das interessante Resultat, daß die Dissoziationskonstanten mit steigendem

<sup>1</sup> MENDELEJEFF, B. 3, 1870, S. 422.

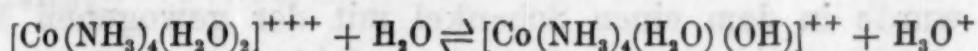
<sup>2</sup> BODLÄNDER, B. 36, 1893, S. 3933.

<sup>3</sup> J. N. BRÖNSTED, Rec. trav. chim. 42, 1923, S. 718; J. phys. Chem. 30, 1926, S. 777.

<sup>4</sup> J. N. BRÖNSTED und C. V. KING, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 699.

<sup>5</sup> J. N. BRÖNSTED und K. VOLQVARTZ, Z. physikal. Chem. 134, 1928, S. 97.

Aquogehalt erheblich anwachsen. So ergab sich z. B. für unendliche Verdünnung und 15° C bei



$K_e = 6 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ . Für das entsprechende Hexaaquosalz ist die Konstante wesentlich höher.

Es war bisher unmöglich, festzustellen, ob die übrigen im Komplex befindlichen Wasserstoffatome ebenfalls mit den Wasserstoffatomen des Wassers im Gleichgewicht stehen oder nicht. Ein geeignetes Mittel, um diese Frage zu lösen, stellt das „schwere“ Wasser dar, das zu ähnlichen Zwecken ja schon öfter, insbesondere von BONNHOEFFER<sup>6</sup> verwendet wurde. Löst man das Komplexsalz in „schwerem“ Wasser auf, so wird je nach der Zahl der austauschfähigen Wasserstoffatome die Dichte des Lösungsmittels mehr oder weniger abnehmen.

Das zur vorliegenden Untersuchung verwendete, an  $\text{D}_2\text{O}$  angereicherte Wasser wurde nach dem von K. SCHWARZ<sup>7</sup> verbesserten elektrolytischen Verfahren gewonnen<sup>8</sup>.

Zur Messung gelangten folgende Komplexsalze: Kobaltdiaquotetraminchlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$  (Salz I), Kobaltitetra-minkarbonatochlorid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{Cl}$  (Salz II) und Kupfertetraminsulfat  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  (Salz III). Salz I und II wurden nach der Vorschrift von JÖRGENSEN<sup>9</sup>, Salz III nach der von RIESENFIELD<sup>10</sup> dargestellt. Die Salze wurden sorgfältigst einige Male umgefällt und schließlich im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, bis ihr Partialdruck auch nach tagelangem Stehen unter 0.02 mm blieb. Die Analyse ergab tadellose Übereinstimmung mit den obigen Werten (Salz I und II Cl- und  $\text{NH}_3$ -Bestimmung, Salz III Cu- und  $\text{NH}_3$ -Bestimmung). Die Auswahl der Salze erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Salz I in Hinblick auf die BRÖNSTEDSCHEN Arbeiten, Salz II um etwas über die bisher bei wasserfreien Ammoniakaten kaum bekannte Dissoziation zu erfahren, Salz III um den etwaigen Einfluß des Kristallwassers zu prüfen.

<sup>6</sup> K. F. BONNHOEFFER und G. W. BROWN, Z. phys. Chem. (B) 23, 1933, S. 171.

<sup>7</sup> K. SCHWARZ, L. KÜCHLER und H. STEINER, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 298.

<sup>8</sup> Ich möchte nicht verfehlten, auch an dieser Stelle der Gemeinde Wien, Städtisches Elektrizitätswerk, für die großen, kostenlos zur Verfügung gestellten Mengen elektrischer Energie meinen wärmsten Dank auszusprechen.

<sup>9</sup> S. M. JÖRGENSEN, Z. anorg. Chem. 2, 1892, S. 283 u. 294.

<sup>10</sup> E. H. RIESENFIELD, Anorg.-chem. Praktikum, S. 213, Hirzel 1932.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Ein *H*-förmiges, an den beiden unteren Enden zugeschmolzenes Glasgefäß wurde in dem einen Schenkel mit der gewogenen Menge Salz und Wasser beschickt, die oberen Enden der *H*-Schenkel zu feinen Kapillaren ausgezogen, die Mischung in ein Kältebad getaucht, das ganze Gefäß evakuiert und dann die Kapillaren abgeschmolzen. Nach Beendigung des Austausches wurde das Wasser in den freien Schenkel hinübergefroren, die feine Kapillare vorsichtig geöffnet und nach einer zweiten Vakuumdestillation die Dichte des Endwassers bestimmt. Das Gemisch Wasser-Salz wurde somit nie über 20° C erwärmt. Dadurch wurden Zersetzung der Komplexsalze vermieden. Zur Bestimmung der Dichte wurde ein modifiziertes Sprengel-Ostwald-Pyknometer von 1.08 cm<sup>3</sup> Inhalt verwendet, das noch das Volum auf 0.08 mm<sup>3</sup> genau abzulesen gestattete. Die Ermittlung des D<sub>2</sub>O-Gehaltes im Wasser konnte also auf rund  $\pm 0.1\%$  D<sub>2</sub>O genau erfolgen, was für diese Versuchsreihe völlig genügte.

Die Versuche wurden bei allen drei Salzen bei zwei Konzentrationen in zwei Reihen ausgeführt:

- Austauschzeit 2 Monate (über die Ferien stehen gelassen),
- Austauschzeit 5 Minuten.

Bei allen Salzen zeigte sich kein Unterschied zwischen a und b.

Es wurde gefunden:

#### Salz I:

- Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen:  
2.85 g Salz und 3.70 g Wasser:  
Dichte des Wassers vor dem Versuch: 0.9971, nachher 0.9972.
- Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.356:
  - Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 7.56% D<sub>2</sub>O.
  - Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 7.65% D<sub>2</sub>O.
- Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 1.159:
  - Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 9.79% D<sub>2</sub>O.
  - Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 9.76% D<sub>2</sub>O.

Wenn man annimmt, daß beide H<sub>2</sub>O im Komplex austauschen können, so würde sich ergeben: Für 2. als Endwert 5.34% D<sub>2</sub>O, für 3. 8.80% D<sub>2</sub>O. Rechnet man dagegen mit dem Austausch eines einzigen H<sub>2</sub>O, so ergeben sich die gut übereinstimmenden Werte

Ein Glasgefäss mit 100 ml Wasser und 1 g Salz wurde 2 Monate stehen gelassen. Die Menge des Wassers war abgenommen, während die Salzmenge unverändert blieb.

Die Berechnung der theoretischen Endwerte wurde mit der zwar experimentell nicht bewiesenen, zumindest großenordnungsmäßig aber sicher richtigen Annahme durchgeführt, daß das Verhältnis H : D in Wasser und Salz gleichen Wert besitzt.

### Salz II:

1. Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen:

5.30 g Salz und 1.87 g Wasser:

Dichte des Wassers vor dem Versuch: 0.9971, nachher 0.9971.

2. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.396:

a) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 6.07% D<sub>2</sub>O.

b) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 6.15% D<sub>2</sub>O.

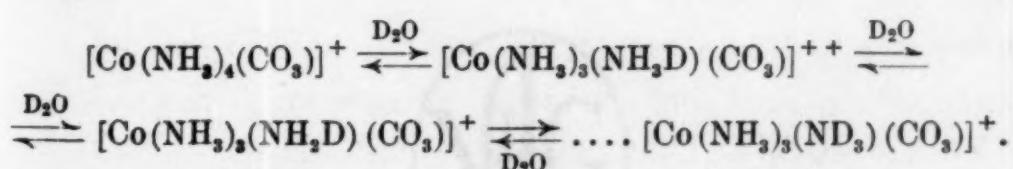
3. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 1.020:

a) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 8.70% D<sub>2</sub>O.

b) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 8.80% D<sub>2</sub>O.

4. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.480:

Sofort nach Zugabe abdestilliert: Vorher 20.19%, nachher 13.18% D<sub>2</sub>O. Bei Annahme des Austausches von 3 H-Atomen lauten die berechneten Werte für 2., 3. und 4. 6.14% bzw. 8.75% und 13.10% D<sub>2</sub>O. Der Austausch gehorcht daher sehr wahrscheinlich der Gleichung:



### Salz III:

1. Blindversuch mit gewöhnlichem Wasser, 2 Monate stehen gelassen:

4.68 g Salz und 1.98 g Wasser:

Dichte des Wassers vor dem Versuch 0.9971, nachher 0.9970.

2. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.259:

a) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 2.63% D<sub>2</sub>O.

b) Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 2.30% D<sub>2</sub>O.

3. Mischung von Salz und schwerem Wasser im Verhältnis 1 : 0.394:

- Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 4.51% D<sub>2</sub>O.
- Vorher 10.85% D<sub>2</sub>O; nachher 4.59% D<sub>2</sub>O.

Hier stimmen die Werte mit der Annahme des Tausches von 5 H-Atomen überein: Für 2. ergibt sich dann 2.38%, für 3. 4.42% D<sub>2</sub>O. Das Kristallwasser ist also augenscheinlich ohne Einfluß. Außer dessen beiden H-Atomen tauschen noch 3 H-Atome aus, was wieder einer NH<sub>3</sub>-Gruppe entspricht; also auch in kristallwasserhaltigen Substanzen findet nur beschränkter Austausch statt. Dieser Befund stimmt mit der neueren Auffassung überein, daß das Kristallwasser beim Kupfertriaminsulfat als nicht in die Koordinationsphäre gehörig betrachtet wird. Die Gleichung lautet ähnlich der bei Salz II beschriebenen.

Um den Effekt recht groß zu machen, wurden so überaus konzentrierte, zum Teil sogar gesättigte Lösungen mit ungelöstem Bodenkörper verwendet. Natürlich konnten so nur die Minimaldissoziationen gefunden werden. Der Austausch geht sehr rasch vor sich und erstreckt sich in allen Salzen nur auf eine einzige der im Komplex gebundenen Gruppen. Dieses Resultat stimmt mit den Arbeiten BRÖNSTEDS<sup>11</sup> überein, der für den Fall der Kobaltiaquoammoniakat-Ionen feststellte, daß diese einbasische Säuren sind. Ob bei großer Verdünnung eine zweite Gruppe austauschfähig wird und ob tatsächlich die statistische Verteilung des Deuteriums 1 ist, sollen weitere Versuche zeigen.

<sup>11</sup> I. c.